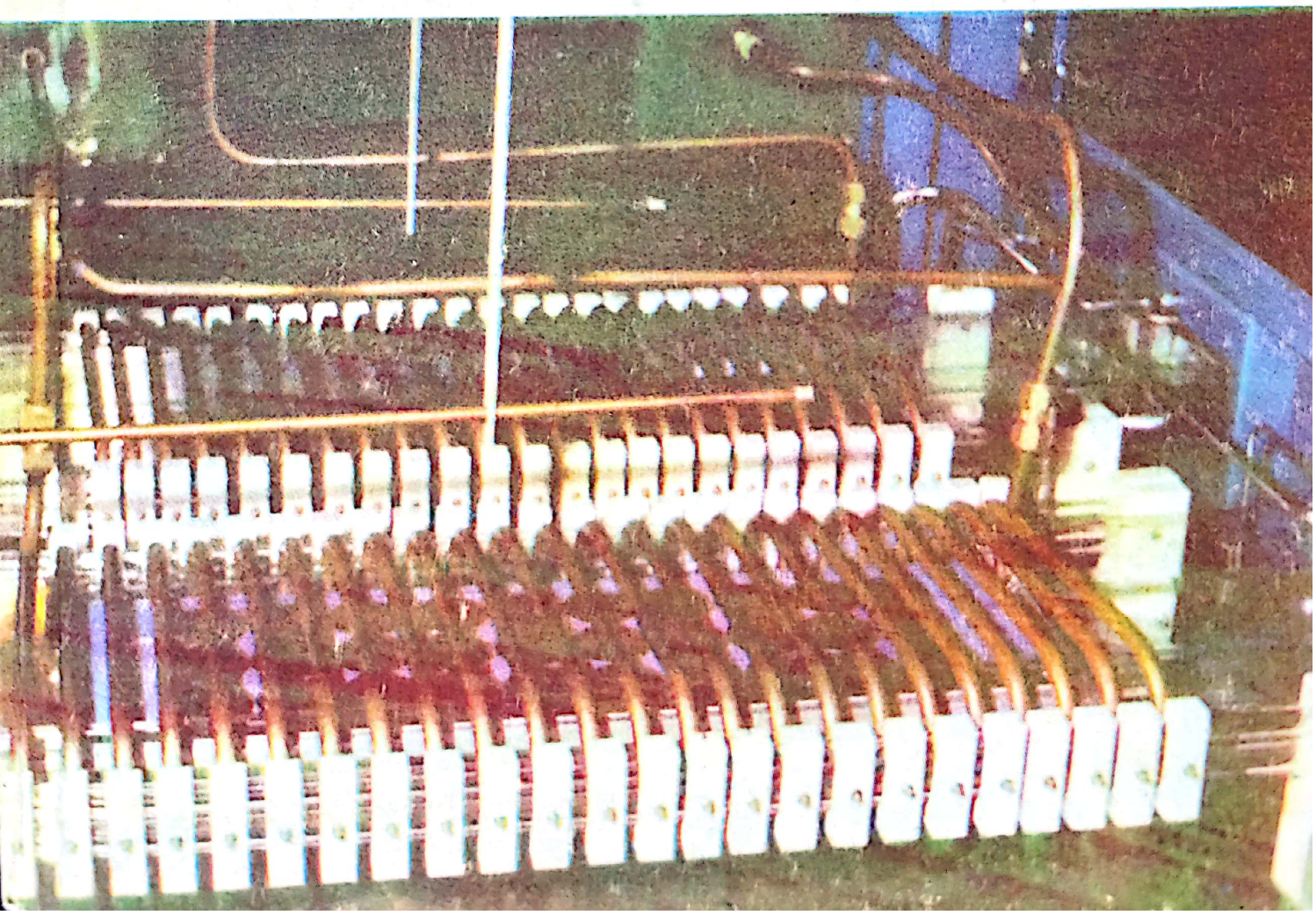
C. E. Moroșanu

Depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri

Editura tehnică



Scanned with OKEN Scanner

Constantin E. Moroșanu

Depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri

Editura tehnică
București — 1981

Scanned with OKEN Scanner

Lucrarea este prima monografie dedicată straturilor subțiri preparate prin depunere chimică din vapori. Studiul acestor straturi a făcut progrese excepționale în ultimii ani, datorită utilizării lor pe scară largă în tehnologia semiconductoarelor.

După o introducere în aspectele fundamentale ale depunerii chimice din vapori și proprietăților straturilor subțiri, lucrarea continuă cu prepararea și caracterizarea unui număr foarte mare de materiale în formă de straturi subțiri, de la semiconductoare, izolatori și metale, pînă la supraconductoare și ferite, încheindu-se cu o descriere detaliată a aplicațiilor.

Cartea se adresează chimiștilor, fizicienilor, inginerilor electroniști, inginerilor metalurgi, atît din cercetare — proiectare cît și din industrie, precum și studenților și cadrelor didactice din domeniile chimiei fizice a solidului, fizicii semiconductoarelor, microelectronicii, metalurgiei.

Control științific: prof. dr. **ION DIMA**
Redactor: ing. **MARIA GEORGESCU**
Tehnoredactor: **VALERIU MORĂRESCU**
Coperta: **SIMONA NICULESCU**

Bun de tipar: 17 09 1981. Coli de tipar 18
C.Z. 539 238

Tiparul executat sub comanda nr. 357 la
Întreprinderea poligrafică „13 Decembrie 1918",
str. Grigore Alexandrescu nr. 89—97
București
Republica Socialistă România

În amintirea tatălui meu, chim. **Dinu Moroșanu** (1914—1977) și a bunicului meu, prof. chim. **Constantin Moroșanu** (1880—1968)

Prefață

În ultimul timp s-au făcut progrese importante în știința și tehnologia straturilor subțiri obținute prin depunere chimică din vapori (DCV). Scopul acestei lucrări constă în prezentarea cuprinzătoare, teoretică și practică, a diverselor aspecte ale proceselor DCV, folosite pe scară largă în prezent în tehnologia semiconductoarelor.

Depunerea chimică din vapori este o metodă de realizare a straturilor subțiri prin reacții eterogene gaz-solid, la suprafața unu substrat. Comparativ cu celelalte metode de obținere a straturilor subțiri, ca de exemplu metodele de depunere fizică în vid, metodele de depunere chimică din soluții etc. depunerea chimică din vapori prezintă avantaje deosebite, unice: realizarea de depuneri la temperaturi relativ joase, posibilitatea obținerii depunerilor homo și heteroepitaxiale de calitate superioară, controlul reproductibil al grosimii, uniformității, purității, compoziției, nivelului de dopare, cristalinității straturilor, realizarea de depuneri de elemente și de substanțe complexe, folosirea unor instalații simple și ieftine, potențialitate și flexibilitate foarte mare datorită numărului mare de substanțe chimice existente.

Lucrarea este împărțită în trei părți.

Prima parte tratează problemele fundamentale teoretice și practice ale depunerii chimice din vapori de straturi subțiri: comparație între DCV și celelalte metode moderne de depunere, reacțiile chimice utilizate în DCV, studiul termodinamicii și cineticii chimice a proceselor de depunere, metodele de măsurare a grosimii straturilor, procesele de nucleație și creștere, structura și analiza straturilor, cum și proprietățile mecanice, termice, optice, electrice, magnetice și chimice ale straturilor.

Partea a doua se ocupă de prepararea și proprietățile straturilor subțiri DCV: sisteme de depuneri, substraturi, depuneri homoepitaxiale

Scanned with OKEN Scanner

și heteroepitaxiale de semiconductoare elementare și compuși, depuneri de straturi policristaline și amorfe de semiconductoare, depuneri de dielectrici amorfi, depuneri de metale și straturi conductoare, depuneri de supraconductoare și ferite.

Partea a treia abordează aplicațiile depunerilor în electronică, microelectronică, electronica frecvențelor înalte, optoelectronică și în alte domenii.

Lucrarea se adresează chimiștilor, fizicienilor, inginerilor electroniști, inginerilor metalurgi, studenților, cercetătorilor, cadrelor didactice care lucrează în domeniile chimiei și fizicii semiconductoarelor, microelectronicii, metalurgiei.

Autorul

Scanned with OKEN Scanner

Chemical vapour deposition of thin films

Major advances have been made in last years in the science and tehnology of thin films prepared by chemical vapor deposition. The purpose of this book is to bring together a comprehensive theoretical and practical treatment of various aspects of the chemical vapor deposition processes, widely used today in semiconductor technology. The book begins with an introduction to the fundamental aspects of chemical vapor deposition and film properties, proceeds to cover the preparation and characterization of a very wide number of thin film materials ranging from semiconductors, insulators and metals to superconductors and ferrites, and closes with a detailed description of the applications. The book, first of this sort, presents an up-to-date overview of an important field which has not been reviewed completely at all.

The book is composed of three parts: *Part I, Fundamental considerations:* CVD and modern methods of thin film preparation; Chemical processes used in CVD; Thermodynamics and CVD of thin films; Chemical kinetics of CVD processes; Thin film thickness measurement techniques; Thin film nucleation and growth processes; Structure of CVD films; Film composition; Properties of CVD films; Substrates; Setups for CVD. *Part II, Preparation and properties of various types of CVD films:* Single crystalline, polycrystalline and amorphous semiconductors; Dielectrics; Metals and conductive materials; Superconductors; Ferrimagnetic materials. *Part III, Applications:* Electronic and microelectronic applications of CVD; Microwave electronics applications; Optoelectronic applications; Other applications.

The book is primarily intended for chemists, physicists, electronics engineers, metallurgists and lab technicians involved in the manufacture of semiconductors. The research workers concerned with the use of this films in scientific investigation and in technology will find this book an useful guide. It will be also valuble to workers in other related fields, as well as to advanced undergraduates in chemistry, physics, electronics and metallurgy.

Scanned with OKEN Scanner

Cuprins

Prefață 5

1. Metode moderne de preparare a straturilor subțiri 13
1.1. Metode fizice de depunere în vid 13
1.2. Metode chimice de depunere din soluție 16
1.3. Metode speciale de creștere a straturilor subțiri epitaxiale 18
1.4. Depunerea chimică din vapori 20
1.5. Avantajele și dezavantajele depunerii chimice din vapori 23

2. Procese chimice folosite în depunerea chimică din vapori 28
2.1. Clasificarea proceselor chimice utilizate în DCV 28
2.2. Principalele tipuri de reacții chimice utilizate în DCV 29

3. Termodinamica depunerilor chimice din vapori 43
3.1. Considerații generale 43
3.2. Studii termodinamice ale principalelor sisteme de depuneri chimice din vapori 44

4. Cinetica depunerilor chimice din vapori 48
4.1. Etapele reacțiilor eterogene de depunere chimică din vapori 48
4.2. Influența parametrilor experimentali asupra vitezei de depunere a straturilor subțiri 49
4.3. Mecanismul proceselor de depunere chimică din vapori 54
4.3.1. Procese determinate de echilibrul de reacție 54
4.3.2. Procese determinate de difuzie 55
4.3.3. Procese determinate de cinetica reacției eterogene de depunere 55
4.4. Metode de măsurare continua a vitezei de depunere 57
4.4.1. Metoda optică 58
4.4.2. Metoda gravimetrică 60
4.5. Metode experimentale de studiu al sistemelor de depunere chimică din vapori 61
4.5.1. Metoda spectrofotometriei de absorbție în infraroșii 61
4.5.2. Metoda cromatografiei de gaze 62
4.5.3. Metoda spectrometriei de masă 63
4.5.4. Metoda spectroscopiei de difuzie Raman 66
4.5.5. Metoda monitorului de particule cu laser 68
4.6. Rolul reacțiilor omogene în depunerea chimică din vapori 69

5. Metode de măsurare a grosimii straturilor subțiri 71
5.1. Metode generale 71
5.2. Metode speciale de măsurare a grosimii straturilor epitaxiale de siliciu 81

6. Procese de nucleație și creștere a straturilor subțiri 86
6.1. Procese implicate în nucleația și creșterea straturilor subțiri 86
6.2. Teoria atomistică a proceselor de nucleație și creștere a straturilor subțiri 87
6.3. Metode experimentale de studiu al nucleației 90
6.4. Nucleația și creșterea straturilor subțiri depuse chimic din vapori 91
6.4.1. Regimul creșterii strat cu strat 91
6.4.2. Regimul creșterii prin formare de straturi de tranziție 93

Scanned with OKEN Scanner

7. Structura straturilor subțiri 94
7.1. Metode de studiu al structurii straturilor subțiri 94
7.2. Defecte structurale în straturile subțiri 97
7.2.1. Defecte structurale în straturi subțiri cristaline 97
7.2.2. Defecte structurale în straturi subțiri amorfe 98
7.3. Corelația proces-structură-proprietăți în depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri 101

8. Metoda de analiză a depunerilor chimice din vapori 102
8.1. Metode de analiză globală a straturilor subțiri 102
8.2. Metode de analiză a suprafeței straturilor subțiri 103
8.2.1. Metode de analiză bazate pe interacția razelor X și fotonilor cu materia 104
8.2.2. Metode de analiză bazate pe interacție electronilor cu materia 106
8.2.3. Metode de analiză bazate pe interacția ionilor cu materia 108
8.2.4. Metode nucleare de analiză 111

9. Proprietățile straturilor subțiri depuse chimic din vapori 113
9.1. Proprietăți mecanice și termice 113
9.2. Proprietăți optice și fotoelectrice 117
9.2.1. Proprietăți optice 117
9.2.2. Proprietăți fotoelectrice 120
9.3. Proprietăți electrice și magnetice 125
9.3.1. Proprietăți electrice 125
9.3.2. Proprietăți magnetice 136
9.3.3. Acțiunea radiațiilor nucleare asupra straturilor subțiri 139
9.4. Proprietăți chimice 140
9.4.1. Corodarea chimică a straturilor subțiri 140
9.4.2. Corodarea în plasmă 143
9.4.3. Corodarea prin pulverizare 146
9.4.4. Corodarea cu fascicul ionic 148
9.4.5. Difuzia impurităților 149
9.4.6. Oxidarea termică 156
9.4.7. Oxidarea anodică 158

10. Echipamente și substraturi pentru DCV a straturilor subțiri 160
10.1. Componentele instalațiilor DCV 160
10.2. Substraturi utilizate în depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri 163
10.2.1. Obținerea, proprietățile și aplicațiile substraturilor 165
10.2.2. Contaminarea și curățirea suprafeței substraturilor 167
10.2.3. Corodarea chimică a substraturilor semiconductoare 168

11. Prepararea și proprietățile straturilor subțiri semiconductoare 173
11.1. Straturi subțiri homoepitaxiale de siliciu 173
11.2. Straturi subțiri heteroepitaxiale de siliciu 180
11.3. Straturi subțiri epitaxiale de germaniu 183
11.4. Straturi subțiri epitaxiale de carbură de siliciu 188
11.5. Straturi subțiri epitaxiale de compuși semiconductori A^{III} B^{V} 184
11.5.1. Straturi subțiri epitaxiale de arseniură de galiu 196
11.5.2. Alți compuși semiconductori binari A^{III} B^{V} 191
11.5.3. Compuși semiconductori ternari și cuaternari 195
11.6. Straturi subțiri epitaxiale de compuși semiconductori A^{II} B^{VI} 197
11.7. Straturi subțiri epitaxiale de compuși conductori A^{VI} B^{IV} 202
11.8. Straturi subțiri semiconductoare policristaline 203
11.8.1. Siliciu policristalin 203
11.8.2. Alte semiconductoare policristaline 208

Scanned with OKEN Scanner

11.9. Straturi subțiri semiconductoare amorfe 209
11.9.1. Siliciu amorf 209
11.9.2. Alte semiconductoare amorfe 212

12. Prepararea și proprietățile straturilor subțiri de dielectrici amorfi 214
12.1. Straturi subțiri de oxizi 214
12.1.1. Depuneri de bioxid de siliciu 214
12.1.2. Depuneri de sticle silicatice 219
12.1.3. Depuneri de oxid de aluminiu 220
12.2. Straturi subțiri de nitrură de siliciu 222
12.3. Straturi subțiri de polimeri 225

13. Prepararea și proprietățile straturilor subțiri conductoare 228
13.1. Straturi subțiri metalice 228
13.2. Straturi subțiri conductoare 232
13.3. Straturi subțiri conductoare și transparente 232
13.4. Straturi subțiri de boruri, siliciuri, carburi, nitruri și oxizi metalici 235

14. Prepararea și proprietățile straturilor subțiri supraconductoare și ferimagnetice 238
14.1. Straturi subțiri supraconductoare 238
14.2. Straturi subțiri ferimagnetice 242
14.2.1. Depuneri de granați 242
14.2.2. Depuneri de ferite și oxizi metalici 244

15. Aplicațiile straturilor subțiri depuse chimic din vapori 247
15.1. Aplicații în electronică și microelectronică 247
15.1.1. Depunerea chimică din vapori a materialelor electronice 247
15.1.2. Aplicațiile depunerilor chimice din vapori de straturi subțiri în tehnologiile utilizate în electronică și microelectronică 250
15.1.3. Aplicațiile depunerilor chimice din vapori de straturi subțiri la fabricarea structurilor dispozitivelor semiconductoare și a circuitelor integrate 258
15.2. Aplicații în electronica microundelor și în optoelectronică 270
15.2.1. Aplicații în electronica microundelor 270
15.2.2. Aplicații în optoelectronică 272
15.3. Alte aplicații 281
Bibliografie 283

Scanned with OKEN Scanner

1. Metode moderne de preparare a straturilor subțiri

1.1. Metode fizice de depunere în vid

Evaporarea în vid. Procesul de evaporare constă în încălzirea unei substanțe în vid, producîndu-se vaporizarea acesteia, urmată de recondensarea pe substraturi sub formă de strat subțire [1—3].

O instalație tipică de evaporare este prezentată în fig. 1.1, *a*.

Metoda evaporării în vid prezintă avantajul realizării unei game largi de straturi subțiri la temperaturi joase ale substratului inclusiv la temperatura camerei. Dezavantajele metodei sînt: introducerea de impurități nedorite în straturi provenite din filament; introducerea de impurități din pereții camerei vidate în special cei de sticlă, care se desorb drept rezultat al încălzirii radiante și al bombardării cu electroni secundari; captarea de sarcini în filmele depuse datorită ionizării evaporantului; grosimea neuniformă a straturilor datorită pulverizării substratului; apariția de defecte cristaline datorită radiațiilor. Metoda evaporării este limitată la folosirea de materiale inițiale care sînt volatile la temperaturi moderate, nu reacționează cu materialele filamentului (creuzetului) la temperaturile de evaporare și nu se descompun în condițiile evaporării.

Pulverizarea catodică. Pulverizarea catodică este procesul prin care dintr-o țintă bombardată cu ioni pozitivi accelerați de un cîmp electric sînt puși în libertate atomi neutri care ulterior se depun pe substrat [1—7].

În fig. 1.1, *b* se reprezintă schematic un sistem de pulverizare multifuncțional.

Avantajele principale ale utilizării metodei pulverizării catodice pentru realizarea straturilor subțiri sînt: posibilitatea realizării de depuneri controlabile la temperaturi relativ scăzute ale substratului; posibilitatea efectuării curățirii substraturilor înainte sau în timpul procesului de depunere prin bombardarea acestora cu ioni; asigurarea unei acoperiri bune a suprafeței substraturilor cu neregularități mai ales cînd substraturile sînt polarizate.

Scanned with OKEN Scanner

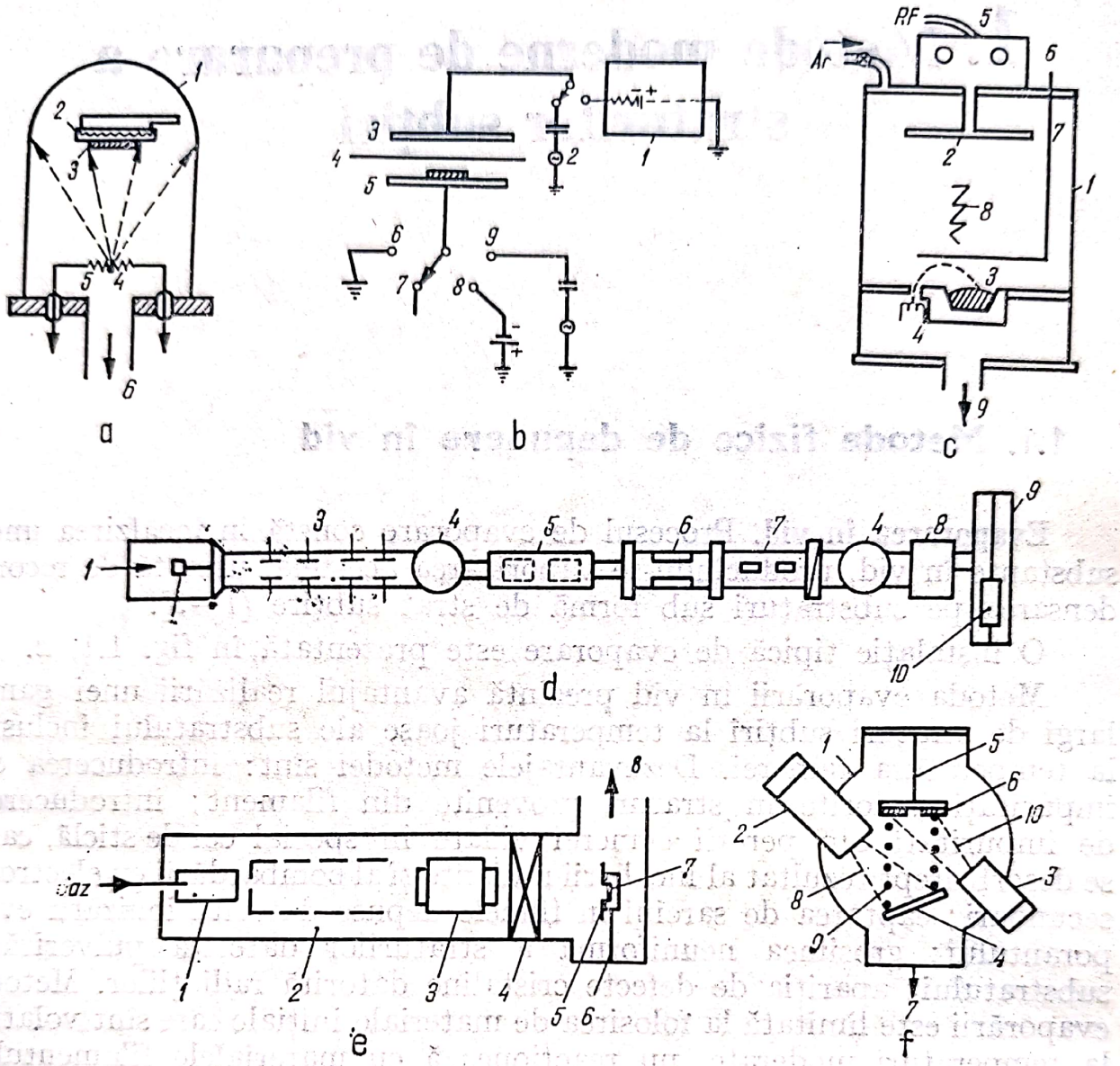


Fig. 1.1. Instalaţii în care se folosesc metode fizice de depunere în vid:

a — instalaţie de depunere a straturilor subţiri prin evaporare în vid cu sursă încălzită rezistiv; *1* — clopot; *2* — suportul substratului cu încălzitor; *3* — substrat; *4* — sursa de evaporat; *5* — rezistenţă de încălzire a sursei; *6* — ieşirea spre pompa de vid;

b — sistem de pulverizare catodică multifuncţional tip diodă;
1 — sursă de curent continuu; *2* — generator RF; *3* — ţintă; *4* — ecran de protecţie; *5* — suportul substratului; *6* — contact la pămînt; *7* — contact liber; *8* — polarizare c.c.; *9* — polarizare RF;

c — instalaţie de depunere a straturilor subţiri prin placare ionică cu sursă evaporată cu fascicul de electroni în plasmă RF.
1 — incintă vidată; *2* — substrat şi catod; *3* — sursă de evaporat; *4* — tun electronic; *5* — alimentare cu RF; *6* — reţea de adaptare RF; *7* — ecran de protecţie; *8* — descărcare luminiscentă; *9* — ieşirea spre pompa de vid;

d — sistem de implantare ionică: *1* — sursă de alimentare cu gaz; *2* — sursă de ioni; *3* — coloană de accelerare; *4* — pompe de vid; *5* — lentile cuadrupol; *6* — analizor de masă; *7* — dispozitiv de baleiere a fasciculului de ioni; *8* — detector de ioni; *9* — camera probelor; *10* — stativul plachetelor;

e — schema simplificată a unui sistem de depuneri de straturi subţiri din fascicule ionice de energie scăzută: *1* — sursă de ioni; *2* — coloană de accelerare; *3* — filtru de viteze; *4* — valvă de vid; *5* — sistem de frînare a fasciculului de ioni; *6* — suportul probei; *7* — substrat; *8* — ieşirea spre sistemul de vid ultraînalt.

f — schema instalaţiei de preparare a straturilor subţiri prin pulverizare reactivă cu fascicule ionice: *1* — incinta de sticlă; *2* — sursă de ioni pentru pulverizare; *3* — sursă de ioni secundară; *4* — ţintă; *5* — suportul substraturilor; *6* — substraturi; *7* — ieşirea spre sistemul de vidare; *8* — fascicul de ioni de gaz inert sau reactiv; *9* — materialul pulverizat; *10* — fascicul de ioni reactiv.

Scanned with OKEN Scanner

Dezavantajele metodei pulverizării catodice sînt: viteză de depunere relativ mică comparativ cu alte metode; realizarea depunerilor este posibilă doar din materialele disponibile sub formă de plăci; impurificarea straturilor subțiri cu impurități provenind din ținte, acestea fiind greu de obținut într-o puritate ultraînaltă; deteriorări (cum și încorporarea de gaze din descărcarea luminescentă) ale structurii straturilor subțiri provocate de bombardamentul exercitat de diverse specii reactive și radiații; echipament relativ scump.

Placarea ionică. Placarea ionică este un proces de depunere a straturilor subțiri în care substratul este supus unui flux de ioni de energie înaltă suficient pentru a provoca o pulverizare apreciabilă înainte și în timpul formării straturilor [8—10]. Placarea ionică este o combinație a metodelor de evaporare și pulverizare, fiind considerată o evaporare în descărcare luminescentă sau o evaporare cu polarizare a substratului. De aceea, procesul, deși prezintă dezavantajele fiecărei metode din care e compusă, este caracterizat de o viteză de depunere mare, ca în metodele evaporării și de curățire adecvată a substratului, de o adeziune bună a stratului subțire și de posibilitatea realizării unei acoperiri a substraturilor tridimensionale, ca în metoda pulverizării.

O instalație de placare ionică (fig. 1.1, *c*) constă dintr-un sistem de evaporare (prin încălzire rezistivă sau cu fascicul electronic) și un sistem de excitare a plasmei (în curent continuu sau în radiofrecvență).

Implantarea ionică. Metoda implantării ionice constituie o metodă de formare a straturilor subțiri care încorporează atomi ai substratului. Implantarea ionică este procesul prin care diverși ioni sînt introduși la o anumită adîncime într-un substrat, prin bombardarea substratului de către acești ioni accelerați la energii înalte [11—13].

Stratul subțire se formează în urma unui tratament termic ulterior procesului de implantare, care favorizează combinarea chimică între ionii introduși și atomii substratului. Implantarea ionică permite realizarea de straturi subțiri cu proprietăți adecvate în diverse aplicații; metoda conduce totuși la o deteriorare considerabilă a rețelei cristaline a substratului.

Componentele principale ale unui sistem de implantare ionică sînt prezentate în fig. 1.1, *d*.

Depunerea din fascicule ionice. Depunerea straturilor subțiri cu ajutorul fasciculelor ionice se realizează prin două variante principale: depunerea directă a materialului dintr-un fascicul ionic ce conține elementul sau compusul dorit și depunerea materialului indirect din ținte bombardate de către ionii introduși din exterior [14—16].

Metoda depunerii directe constă în formarea unui strat subțire din componentele unui fascicul de ioni de energie joasă cînd acesta se izbește de un substrat.

Scanned with OKEN Scanner

În comparație cu metodele de depunere convenționale ca evaporarea în vid, pulverizarea catodică, placarea ionică, metoda depunerii directe din fascicul ionic permite: realizarea de filme lipsite de impurități străine provenite de la sursa de particule de depus, din desorbția de pe pereții instalației sau deja prezente în faza gazoasă din incintă; controlul energiei particulelor depuse.

Dezavantajele metodei de depunere directă din fasciculul ionic față de metodele convenționale sînt: timpul de depunere este mai mare; sistemul de depunere este mai complex.

Instalația de depunere este prezentată în fig. 1.1, *e*.

Metoda depunerii indirecte a straturilor subțiri cu fascicul ionic constă în utilizarea pulverizării cu fascicul extern de ioni, pentru a îndepărta materialul țintei urmată de depunerea acestuia pe un substrat (fig. 1.1, *f*).

O variantă a acestei metode este pulverizarea reactivă cu fascicul ionic, care constă în utilizarea de fascicule de ioni reactivi care reacționează cu ținta, stratul subțire depunîndu-se pe substrat sau fiind format chiar la suprafața acesteia.

1.2. Metode chimice de depunere din soluție

Depunerea electrolitică. Depunerea electrolitică este o metodă de obținere a straturilor subțiri sub acțiunea curentului electric, bazată pe reducerea ionilor metalici la catod cu ajutorul electronilor introduși din exterior. Un sistem de depunere electrolitică este prezentat în fig. 1.2, *a*.

Metoda depunerii electrolitice prezintă avantajul obținerii de straturi subțiri cu viteză de depunere relativ mare pe substraturi de configurații variate, într-o instalație relativ simplă. Metoda se poate aplica însă doar la un număr limitat de materiale (metale), straturile obținute au o uniformitate a grosimii relativ mică [17, 18].

Metoda reducerii chimice în soluție. Metoda reducerii chimice (denumită și metoda depunerii autocatalitice fără curent) constă în formarea continuă de straturi metalice dintr-o soluție de placare, fără utilizarea unei surse externe de curent electric. Placarea fără curent poate fi considerată o reducere chimică autocatalitică a metalelor sau aliajelor, avînd loc la suprafața obiectului de acoperit [19].

Metoda depunerii autocatalitice fără curent prezintă o serie de avantaje în comparație cu metoda placării (acoperirii) electrolitice: uniformitate excelentă a peliculei subțiri independentă la dimensiunea și forma obiectului; acoperirea poate avea loc pe substraturi dielectrice (de exemplu plastic, sticlă, ceramică etc.) semiconductoare și metale; straturile depuse sînt în general mai dense și de aceea asigură o îmbunătățire a rezistenței anticorozive a substratului la o grosime

Scanned with OKEN Scanner

redusă; realizarea depunerilor fără a fi necesare surse de energie și contacte electrice, aceasta fiind important în cazul acoperirii cu metal a unor părți complexe sau a unor părți izolate din punct de vedere

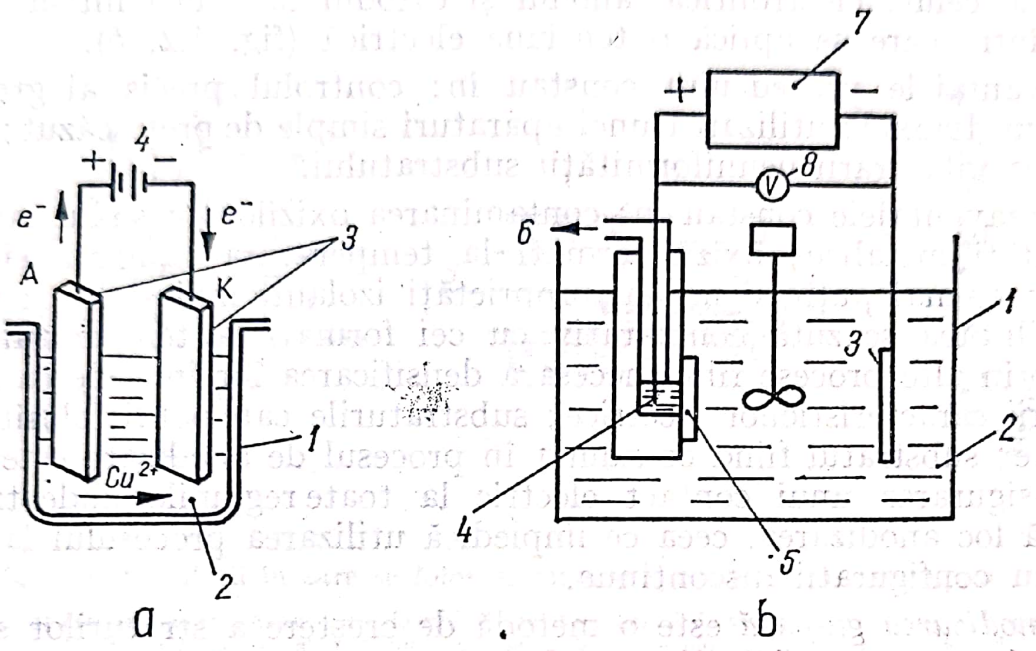


Fig. 1.2. Instalații în care se folosesc metode chimice de depunere din soluție:

a — schema unei celule de depunere electrolitică: *1* — celula electrolitică; *2* — soluția de electrolit; *3* — electrozii (anodul și catodul); *4* — acumulator;

b — schema unei celule de anodizare (oxidare anodică): *1* — cuva electrolitică; *2* — soluție de electrolit; *3* — catod; *4* — anod; *5* — plachetă; *6* — vid; *7* — sursă de curent; *8* — voltmetru.

electric; unele depuneri prezintă proprietăți chimice, mecanice și magnetice deosebite; posibilitatea efectuării de acoperiri selective, deoarece numai anumite suprafețe acționează drept catalizator.

Depunerile prin metoda reducerii chimice se realizează într-o cuvă (baie) ce conține mai mulți componenți: sarea metalică care asigură ionii metalici necesari depunerii; agentul de complexare care împiedică precipitarea ionilor metalici în soluție prin complexarea lor; agentul reducător care asigură capacitatea de reducere a băii; substanța de reglat *p*H-ul care controlează concentrația ionilor de hidrogen din soluție (*p*H) și un stabilizator care micșorează precipitarea omogenă a componentelor din baie.

Dar pînă în prezent metoda depunerii prin reducere chimică s-a putut aplica doar la un număr limitat de metale, aliaje și combinații semiconductoare.

Oxidarea anodică. Metoda de obținere a straturilor subțiri prin oxidare anodică constă în producerea unui înveliș de oxid prin oxidarea electrochimică a unui anod format din materialul de oxidat. Straturile cresc prin aplicarea unei tensiuni între doi electrozi (anod

și catod) imersați într-o soluție de electrolit care poate fi apoasă, neapoasă sau sare topită [20].

Schema montajului de formare a filmelor prin oxidare anodică cuprinde celula electrolitică, anodul și catodul introduși într-un electrolit, între care se aplică o tensiune electrică (fig. 1.2, *b*).

Avantajele procedeului constau în: controlul precis al grosimii stratului de oxid; utilizarea unei aparaturi simple de preț scăzut; posibilitatea înlăturării neuniformității substratului.

Dezavantajele constau în: contaminarea oxizilor cu sodiu sau alte impurități metalice; oxizii formați la temperatura camerei sînt de asemenea, mai puțin denși au proprietăți izolante mai slabe și reproductibilitatea scăzută comparativ cu cei formați la temperaturi mai mari prin alte procese fiind necesară densificarea lor în vederea îmbunătățirii caracteristicilor electrice; substraturile care pot fi folosite sînt limitate; substratul fiind consumat în procesul de anodizare este necesară asigurarea unui contact electric la toate regiunile unde trebuie să aibă loc anodizarea, ceea ce împiedică utilizarea procesului la materiale cu configurații discontinue.

Anodizarea gazoasă este o metodă de creștere a straturilor subțiri dielectrice pe materiale semiconductoare sau metalice, în care electrolitul apos uzual este înlocuit de o plasmă gazoasă iar materialul de anodizat este suspendat într-o plasmă și polarizat pozitiv față de acesta de la o sursă externă [20].

Avantajul principal al anodizării gazoase constă în asigurarea unui mediu oxidant foarte curat și ușor reproductibil care are drept rezultat obținerea unui oxid de calitate.

Plasma necesară anodizării gazoase se poate obține în două moduri principale: prin descărcarea luminescentă în curent continuu sau prin descărcarea în curent de radiofrecvență.

1.3. Metode speciale de creștere a straturilor subțiri epitaxiale

Depunerea epitaxială din fascicule moleculare. Epitaxia din fascicule moleculare constă în creșterea epitaxială a straturilor subțiri de elemente sau compuși printr-un proces ce implică reacția unuia sau mai multor fascicule moleculare cu o suprafață cristalină în condiții de vid ultraînalt [21, 22].

Instalația de depuneri prin fascicule moleculare este prezentată în fig. 1.3, *a*.

Avantajele epitaxiei din fascicule moleculare constau în controlul grosimii componenței și nivelului de impurități a straturilor depuse la temperaturi relativ scăzute.

Scanned with OKEN Scanner

Depunerea epitaxială din faza lichidă. Metoda creșterii epitaxiale din faza lichidă constă în precipitarea unui material dintr-o soluție care se răcește pe un substrat încălzit aflat dedesubt. Soluția și sub-

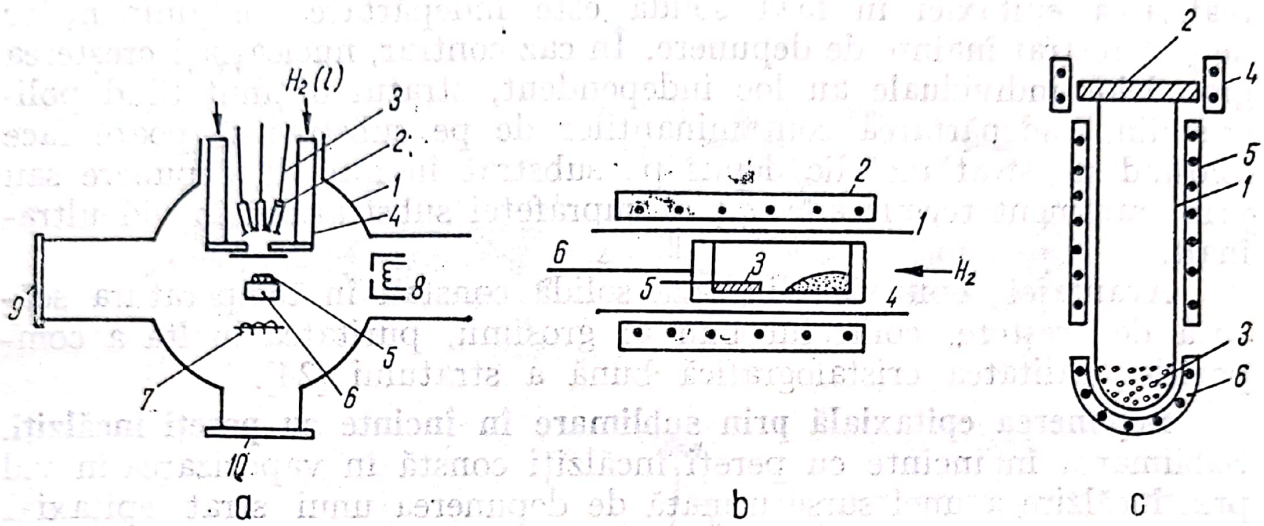


Fig. 1.3. Instalații în care se folosesc metode speciale de creștere epitaxială:

a — sistem de creșteri epitaxiale din fascicule moleculare: *1* — incintă de vid ultraînalt; *2* — cuptoare cu surse; *3* — termocuple; *4* — manta cu azot lichid; *5* — substrat; *6* — bloc de încălzire din molibden; *7* — joja de ionizare; *8* — tun electronic; *9* — ecran fluorescent; *10* — vizor.

b — sistem de creștere epitaxială din fază lichidă cu cuptor basculant: *1* — tub de cuarț înclinat; *2* — cuptor; *3* — substrat; *4* — soluție; *5* — clemă de fixare substrat; *6* — termocuplu;

c — sistem de creșteri epitaxiale prin sublimare într-un reactor cu pereți încălziți: *1* — tub de cuarț; *2* — substrat; *3* — sursă; *4* — cuptorul substratului; *5* — cuptorul pereților reactorului; *6* — cuptorul sursei.

stratul sînt menținute separat în aparatura de creștere, soluția fiind saturată cu materialul de creștere pînă la atingerea temperaturii de creștere dorite. Soluția este adusă ulterior în contact cu suprafața substratului și lăsată să se răcească cu o viteză și într-un interval de timp adecvat pentru producerea stratului dorit [23].

Metoda creșterii epitaxiale din faza lichidă prezintă următoarele avantaje: simplitatea echipamentului; viteze de depunere în general mari; eliminarea pericolelor datorate folosirii gazelor reactive și a produșilor reactivi, care adesea sînt foarte toxici, explozivi sau corozivi o gamă relativ largă de dopanți utili care pot fi încorporați ușor în strat.

Metoda epitaxiei din fază lichidă suferă de dezavantajele: prepararea reproductibilă a unor compuși complecși este dificilă; omogenitatea stratului în direcția creșterii este uneori greu de controlat; din cauza prezenței solventului în soluție, stoichiometria materialului nu poate fi ajustată ușor; depunerea straturilor policristaline pe substraturi foarte diferite ca structură este dificilă.

Aparatura de creștere cea mai simplă utilizată în procesul din fază lichidă constă dintr-un cuptor basculant în care contactul dintre soluție și substrat se obține prin înclinarea cuptorului fig. 1.3, *b*.

Depunerea epitaxială în fază solidă. Epitaxia în fază solidă constă în depunerea unui strat amorf pe un substrat monocristalin, urmată de un tratament termic care convertește stratul depus într-un strat monocristalin în concordanță cu substratul. O condiție necesară pentru realizarea epitaxiei în fază solidă este îndepărtarea contaminanților de pe substrat înainte de depunere. În caz contrar, nucleațiași creșterea granulelor individuale au loc independent, stratul obținut fiind policristalin. Îndepărtarea contaminanților de pe substrat se poate face folosind un strat metalic depus pe substrat înainte de depunere sau prin tratament termic adecvat al suprafeței substratului în vid ultraînalt.

Avantajele epitaxiei din fază solidă constau în temperatura scăzută de creștere, controlul bun al grosimii, puritatea înaltă a compoziției, calitatea cristalografică bună a stratului [24].

Depunerea epitaxială prin sublimare în incinte cu pereți încălziți. Sublimarea în incinte cu pereți încălziți constă în vaporizarea în vid prin încălzire a unei surse urmată de depunerea unui strat epitaxial pe un substrat încălzit, într-o cameră cu pereți calzi [25].

Instalația este prezentată schematic în fig. 1.3, *c*.

Avantajul metodei constă în realizarea de straturi subțiri cu proprietăți apropiate de ale materialelor în stare masivă, în condițiile lucrului la echilibru termic, utilizînd instalații relativ simple.

1.4. Depunerea chimică din vapori

Metoda depunerii chimice din vapori (DCV) constă în obținerea straturilor subțiri prin trecerea unui amestec de gaze reactante care conțin componentele dorite peste suprafața unui substrat încălzit [26—34]. Procesele de depuneri chimice din vapori se împart în următoarele categorii principale: DCV la presiune normală, DCV la presiune scăzută și DCV stimulată de plasmă.

Depunerea chimică din vapori la presiune normală. Constă în realizarea stratului subțire prin reacție eterogenă la suprafața substratului aflat într-un reactor în care presiunea totală este de 1 atm. Avantajele principale ale depunerii chimice din vapori la presiune normală sînt: posibilitatea obținerii unei varietăți de straturi subțiri avînd proprietăți electro-optice și compoziție chimică precis determinate, pe aproape orice substrat ce poate tolera temperatura de depunere; vitezele de depunere sînt relativ mari de obicei în domeniul 1000 Å/min sau mai mult; uniformitatea și reproductibilitatea sînt foarte bune; vitezele de depunere sînt constante în timp; existența instalațiilor industriale de mare productivitate.

Principalele dezavantaje ale metodei sînt: substraturile trebuie încălzite pentru a permite realizarea reacției dorite, fiind necesar să

Scanned with OKEN Scanner

reziste tratamentului termic în mediul gazos; utilizarea în multe situații de gaze toxice, explozive sau corosive.

O instalație de depunere a stratului subțire prin metoda DCV conține, în general următoarele părți componente: sursele de gaze

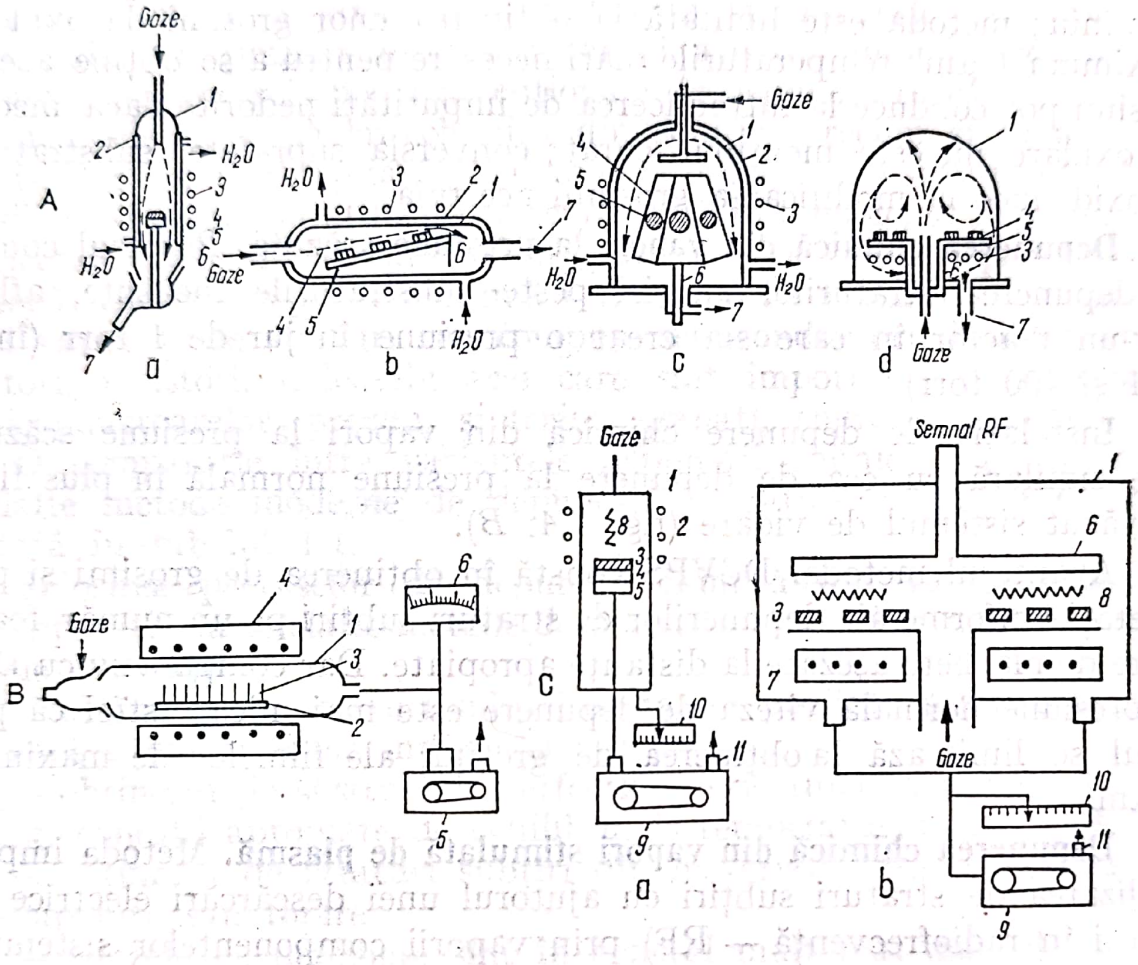


Fig. 1.4. Instalații de depunere chimică din vapori:

A. instalație de depunere chimică din vapori la presiune normală; *a* — reactor vertical; *b* — reactor orizontal; *c* — reactor cilindric; *d* — reactor clopot; *1* — reactor de cuarț; *2* — manta de răcire; *3*—bobină RF.; *4* — substraturi; *5* — susceptor; *6* — piedestal; *7* — evacuare gaze reziduale.

B. instalație de depunere chimică din vapori la presiune scăzută: *1* — reactor de cuarț; *2* — nacelă substraturi; *3* — substraturi; *4* — cuptor cu rezistență; *5* — pompă de vid preliminar; *6* — vacuumetru.

C. instalații de depunere chimică din vapori stimulată de plasmă: *a* — reactor cuplat inductiv; *b* — reactor cuplat capacitiv; *1* — reactor de cuarț; *2* — bobină RF.; *3* — substraturi; *4* — susceptor; *5* — piedestal; *6* — electrod RF.; *7* — cuptor cu rezistență; *8* — descărcare luminescentă; *9* — pompă de vid preliminar; *10* — vacuummetru; *11* — evacuare gaze reziduuale.

(lichide volatile sau solide sublimabile), sistemul de distribuție și de amestecare a gazelor, camera de reacție, sistemul de încălzire și sistemul de neutralizare a gazelor reziduale. În fig. 1.4, *A* sînt prezentate diverse tipuri de camere de reacție.

O categorie deosebită de procese DCV la presiune normală o constituie oxidarea termică, în care la reacția eterogenă de formare a stratului subțire participă și substratul.

Scanned with OKEN Scanner

Oxidarea termică prezintă avantajul obținerii unor straturi subțiri foarte reproductibile și foarte stabile din punct de vedere chimic. Dezavantajele acestei metode utilizate în principal la formarea stratului dielectric pe semiconductoare sînt: metoda este adecvată numai pentru materialele ce formează oxizi inerți, coerenți ca de exemplu siliciu, aluminiu; metoda este limitată la obținerea unor grosimi de oxid de maximum 1 μm; temperaturile mari necesare pentru a se obține aceste grosimi pot conduce la introducerea de impurități nedorite dacă mediul de oxidare nu este menținut curat; conversia suprafeței substratului în oxid duce la modificarea grosimii acestuia.

Depunerea chimică din vapori la presiune scăzută. Procesul constă în depunerea straturilor subțiri peste substraturile încălzite, aflate într-un reactor în care s-a creat o presiune în jur de 1 torr (între 0,01 și 100 torr).

Instalația de depunere chimică din vapori la presiune scăzută este similară cu cea de depunere la presiune normală în plus fiind prevăzut sistemul de vidare (fig. 1.4, *B*).

Avantajul metodei DCVPS constă în obținerea de grosimi și proprietăți uniforme ale depunerilor de straturi subțiri pe un număr foarte mare de plachete așezate la distanțe apropiate. Dar comparativ cu DCV la presiune normală viteza de depunere este mai mică, astfel că procesul se limitează la obținerea de grosimi ale filmelor de maximum 1 μm.

Depunerea chimică din vapori stimulată de plasmă. Metoda implică realizarea de straturi subțiri cu ajutorul unei descărcări electrice (de obicei în radiofrecvență — RF) prin vaporii componentelor sistemului la presiune scăzută. Reacțiile de formare a straturilor subțiri au loc în principal prin acțiunea descărcării luminescente, ajutată, în unele cazuri, de încălzirea substratului.

Calitatea filmelor depuse este determinată, în afară de natura și puritatea reactanților folosiți, de configurația instalației de depunere și de metoda de cuplare a plasmei în instalație. În general sînt preferate sistemele cuplate capacitiv față de cele cuplate inductiv deoarece pentru a iniția și menține descărcarea este necesară o putere RF mai mică (fig. 1.4, *C*).

Avantajul metodei constă în obținerea de straturi subțiri la temperaturi joase inclusiv temperatura camerei. Totuși realizarea de filme de grosimi și proprietăți uniforme pe suprafețe mari, cu viteze de depunere adecvate este dificilă datorită dificultății reglării debitelor de gaze în sisteme vidate, cît și a complexității reacțiilor chimice în plasmă.

Scanned with OKEN Scanner

1.5. Avantajele și dezavantajele depunerii chimice din vapori

Depunerea chimică din vapori constituie o metodă larg răspîndită de formare a straturilor subțiri în special cele cu structură epitaxială. În prezent în multe cazuri această metodă concurează puternic cu procesele mai convenționale de depunere fizică din vapori, cu metodele de depunere chimică din soluție, precum și cu metodele speciale de depunere epitaxială. Creșterea epitaxială a straturilor subțiri de siliciu și germaniu utilizate pe scară largă în tehnologia dispozitivelor semiconductoare și a circuitelor integrate, are loc exclusiv prin această metodă. Ulterior depunerea chimică din vapori s-a utilizat la creșterea unei varietăți de straturi ca: compuși semiconductori, izolatori, conductori, rezistori, îndeosebi acei care sînt importanți în tehnologia semiconductoarelor, precum și ferite, granați, supraconductoare.

O comparație între variantele depunerii chimice din vapori și celelalte metode moderne de depunere a straturilor subțiri este prezentată în tabelul 1.1.

Folosirea proceselor de depunere chimică din vapori prezintă, în comparație cu celelalte metode de punere a straturilor subțiri, următoarele avantaje:

— obținerea de straturi subțiri de înaltă puritate printr-o alegere adecvată a materialelor inițiale și a reacțiilor;

— obținerea de straturi de perfecțiune cristalină ca urmare a creșterii în condiții apropiate de echilibru, la temperaturi relativ ridicate;

— obținerea de straturi subțiri din materiale care se descompun la evaporare sau topire;

— vitezele de depunere sînt în general mult mai mari decît cele obținute în procesele fizice de depunere;

— nu sînt necesare echipamente de vid;

— depunerea compușilor și controlul stoechiometriei acesteia este relativ ușoară;

— doparea depunerii cu cantități controlate de impurități este ușor de realizat;

— depunerea materialelor refractare se realizează fără a fi nevoie de atingerea de temperaturi foarte înalte care ar fi necesare în cazul evaporării lor termice;

— obținerea de straturi epitaxiale de perfecțiune înaltă cu un conținut mic de impurități de fond se realizează fără dificultăți mari;

— posibilitatea lucrului la presiunea atmosferică;

— posibilitatea acoperirii cu strat subțire a probelor avînd o formă complexă, de exemplu interiorul unui cilindru etc.;

— posibilitatea corodării chimice în sistem a substraturilor, înainte de depunerea stratului subțire;

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.1

Comparație între diverse metode moderne de preparare a straturilor subțiri

Metoda de depunere	Surse	Viteze de depunere tipice	Temperatura substratului, °C	Natura cristalină a stratului	Surse de impurități	Straturi subțiri reprezentative	Domenii de aplicare tipice
1	2	3	4	5	6	7	8
Depunere chimică din vapori la presiune normală	Gaze, lichide volatile; solide sublimabile	0,1—1 μm/min	250—500 500—1 200	Cristalin, policristalin, amorf	Sursele de gaze, pereții reactorului	Semiconductori, dielectrici, metale, supraconductori, ferite	Dispozitive (micro) electronice, de microunde optoelectronice, celule solare, memorii, magneți, traductori
Oxidare termică	Substrat + gaz	~ 1 μm în 1h	800—1 200	Amorf, policristalin	Suprafața substratului, pereții reactorului	Oxizi (SiO_2, Al_2O_3 etc.)	Dispozitive (micro) electronice
DCV la presiune scăzută	Gaze	0,1—1 μm/min	600—1 000	Amorf, policristalin, cristalin	Gaze, pereți, susceptori	Si, SiO_2, Si_3N_4 etc.	Dispozitive (micro) electronice
DCV stimulată de plasmă	Gaze	0,01—0,1 μm/min	25—400	Amorf	Gaze, pereți, electrozi	Si, SiO_2, Si_3N_4 etc.	Dispozitive (micro) electronice
Evaporare, evaporare reactivă	Solid cu presiune de vapori mare	1—2 μm/min	25—200	Amorf, policristalin cristalin	Filament, creuzet, pereți	Metale, semiconductori, dielectrici	Dispozitive (micro) electronice, de microunde, optoelectronice, celule solare, traductori

Scanned with OKEN Scanner

Pulverizare, pulverizare reactivă	Solid cu presiune de vapori mică	0,001—0,01 μm/min	25	Amorf, policristalin, cristalin	Sursele solide; pereți, gazele reactive	Rezistori, conductori, izolatori, semiconductori, magneți, criogenice și optice.	Dispozitive (micro)-electronice de microunde, optoelectronice, optice.
Placare ionică inclusiv reactivă	Solid	0,01—1 μm/min	25—200	Amorf, policristalin, cristalin	Element (creuzet), pereți; sursa solidă; gazele reactive	Metale, aliaje, compuși.	Acoperiri adezive, anticorozive și pentru contacte electrice.
Implantare ionică	Surse de ioni și ținta solidă	—	25	Amorf	Suprafața substratului	Si_3N_4; SiO_2, SiC; etc.	Pasivarea și mascarea dispozitivelor semiconductoare și circuitelor integrate
Depunere prin pulverizare cu fascicule ionice	Ținte solide	.0,01—0,1 μm/min	25—750	Amorf, policristalin, epitaxial	Fasciculul ionic	Izolatori, metale, semiconductori, supraconductori	Tehnologia dispozitivelor semicronductoare și supraconductori
Depunerea electrolitică	Electrolit	0,01—100 μm/min	70	Policristalin	Electrolitul	Metale	Rezistori și conductori
Depunerea prin reducere chimică din soluții	Soluții de săruri metalice	~ 0,1 μm/min	70	Policristalin	Componenții băii de placare	Metale, aliaje	Fotomăști semitransparente, placarea dispozitivelor semiconductoare și C.I

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.1 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
Oxidarea anodică	Substrat + electrolit	0,01—0,1 μm în 1 min	25	Amorf	Electrolit	SiO_2, Al_2O_3, Ta_2O_5 etc.	Straturi pasivante
Creșterea epitaxială din fascicule moleculare	Solide sublimabile	0,01 μm/min	550—1 050	Monocristaline	Creuzetele de efuzie	Semiconductoare	Dispozitive de microunde și optoelectronice
Creșterea epitaxială din fază lichidă	Soluție suprasaturată	0,1—1 μm/min	600—1 000	Monocristaline	Creuzetul, gaze	Semiconductoare, magnetice	Diode electroluminiscente, laseri, dispozitive de microunde, dispozitive cu afinitate negativă de electroni, celule solare, memorii magnetice
Creșterea epitaxială din fază solidă	Solid	—	400—600	Monocristaline	Stratul metalic intermediar	Siliciu	Dispozitive de microunde
Creșterea epitaxială prin sublimare în reactoare cu pereți încălziți	Solide sublimabile	0,01—1 μm/min	250—500	Monocristaline	Surse, pereții reactorului	Compuși semiconductori	Detectori IR, laseri, heterojoncțiuni

Scanned with OKEN Scanner

— procesul poate fi adaptat la prelucrarea pe scară industrială a unui număr foarte mare de substraturi;

— procesul este versatil, economic și poate fi automatizat;

— uniformitatea grosimii și compoziției straturilor subțiri este bună;

— grosimea straturilor se poate controla ușor;

— aderența straturilor la substrat sau la alte straturi depuse anterior este foarte bună;

— asigură variația compoziției straturilor într-un domeniu foarte larg;

— prepararea relativ ușoară a diferitelor structuri stratificate;

— straturile obținute prezintă proprietăți fizice și chimice dorite;

— puritate chimică a straturilor depuse este mare;

— în straturile depuse pot fi formate ușor configurații de înaltă rezoluție prin fotolitografie.

Dezavantajele proceselor de depuneri chimice din vapori sînt:

— echipamentul de depuneri poate fi complex în unele cazuri;

— variabilele care trebuie controlate sînt numeroase (debite de gaze, temperatură etc.);

— vaporii reacționează în unele cazuri cu substratul sau cu instalația sau chiar cu stratul subțire, ceea ce duce la impurificarea stratului în creștere;

— termodinamica și cinetica reacțiilor implicate în procesul de depunere este adeseori foarte complexă;

— procesele implică temperaturi de depunere mult mai mari decît la cele necesare în cazul depunerii fizice din vapori, ceea ce face să fie inaplicabilă în diverse cazuri (substraturi cu punct de topire relativ scăzut etc.);

— în multe cazuri sursele reactante necesare sînt greu de obținut sau de stocat;

— natura toxică, explozivă sau corosivă a gazelor reactante folosite în procesul de depunere implică luarea unor precauții deosebite în manipularea lor;

— influențarea substratului prin aliere, difuzie, reacții nedorite cu modificarea profilului de dopare a acestuia și formarea unui strat interfacial nedorit;

— uniformitatea depunerii este adeseori greu de controlat;

— mascarea anumitor porțiuni din substrat este dificilă;

— produșii secundari de reacție se pot depune în locuri nedorite în instalația de depunere, iar îndepărtarea lor este dificilă.

Scanned with OKEN Scanner

2. Procese chimice folosite în depunerea chimică din vapori

2.1. Clasificarea proceselor chimice utilizate în DCV

În general, orice reacție chimică la care participă unul sau mai mulți reactanți aflați în stare de vapori, care conduce la un produs de reacție în stare solidă, poate fi folosită la realizarea depunerilor chimice din vapori.

Procesele chimice de realizare a depunerilor chimice din vapori se pot împărți după mai multe criterii: natura reacției chimice (reacții de descompunere, de reducere, de polimerizare, de transport — disproporționare —, de oxidare, de nitrurare, de sinteză); presiunea din sistem (reacții la presiune normală, la presiune scăzută, la presiune înaltă, în vid); participarea substratului în reacție (reacții fără participarea substratului și reacții cu substratul); modul de activare al reacției chimice (reacții activate termic, reacții activate de plasma c.c. și RF, reacții activate de lumină denumite fotochimice, reacții activate de diverși catalizatori, denumite catalitice, reacții stimulate de diverși agenți fizici (ca arcul electric, bombardamente de electroni sau ioni, influența razelor X sau UV); starea de agregare inițială a compușilor volatili (reacții între compuși aflați inițial în stare gazoasă, lichidă sau solidă precum și reacțiile între substanțe aflate inițial în stare gazoasă și lichide volatile, între un lichid volatil și un solid sublimabil sau între un gaz și un solid sublimabil).

Principalele reacții chimice ce s-au aplicat la realizarea depunerilor chimice din vapori sînt: reacții de descompunere termică; reacții de reducere cu hidrogen; reacții de reducere cu vapori metalici; reacții cu substratul; reacții de transport chimic; reacții de polimerizare, de oxidare; de hidroliză, de amonoliză, de sinteză; reacții între gaze preamestecate; reacții de piroliză în vid; reacții la presiune scăzută sau la presiune ridicată; reacții stimulate de plasmă; reacții fotochimice; reacții catalitice [26, 27].

Scanned with OKEN Scanner

2.2. Principalele tipuri de reacţii chimice utilizate în DCV

Reacţii de descompunere termică. Reacţiile de descompunere termică (piroliză) se definesc drept procesele în care o substanţă (anorganică sau organică) în stare de vapori trecută peste suprafaţa substratului aflată la o temperatură suficient de mare, se desface în elementele componente sau în alţi compuşi mai stabili, iar produsul de reacţie în fază solidă se depune pe substrat. Forma generală a acestui tip de reacţii este:

$$AB(g) = A(s) + B(g) \qquad (2.1)$$

În cazul descompunerii termice numită şi piroliză se pot distinge procese de descompunere la temperatură înaltă care necesită temperaturi ale substratului mai mari de 600°C şi procese de descompunere la temperatură joasă care au loc la temperaturi între temperatura camerei şi 600°C. Compuşii care se descompun la temperatură înaltă sînt majoritatea halogenurilor metalice, îndeosebi iodurile, precum şi unele halohidruri metalice.

Compuşii care se descompun la temperaturi joase sînt: hidruri metalice; carbonili sau complecşi carbonilici ai metalelor; majoritatea compuşilor organometalici; borohidrurile metalice; unele halogenuri metalice.

Compuşii folosiţi pentru procesele de descompunere la temperatură joasă pot fi utilizaţi şi la temperaturi ridicate în condiţii în care să elimine descompunerea prematură, adică la presiuni reduse sau într-o atmosferă bogată în produşi de descompunere gazoşi. Depunerile la temperaturi ridicate sînt avantajoase din punctul de vedere al îmbunătăţirii ordinii cristaline, compoziţiei, purităţii sau adeziunii depunerii. Deşi metoda descompunerii prezintă avantajul simplităţii ei, necesitînd numai un singur reactant în fază de vapori, în unele cazuri la descompunerea compusului se formează mai mult decît un singur component rezidual nevolatil, care poate impurifica depunerea.

Reacţii de reducere cu hidrogen. Reacţiile de reducere cu hidrogen constau în obţinerea depunerii stratului subţire ca urmare a combinării la temperaturi ridicate a hidrogenului cu atomii de halogen (F, Cl, Br, I) sau cu atomii de oxigen provenind din substanţa iniţială, cu formare de compuşi volatili hidracizi (HF, HCl, HBr, HI), respectiv H_2O. Astfel procesul de reducere poate fi considerat ca un proces de descompunere favorizat de prezenţa unui alt reactant (hidrogenul), care ajută la îndepărtarea unuia sau mai multora din produşii de descompunere. Ca o consecinţă a acestui fapt, depunerea are loc la o temperatură mai scăzută decît ar fi necesară pentru piroliza substanţei iniţiale.

Scanned with OKEN Scanner

Forma generală a acestui tip de reacții este:

$$2AX(g) + H_2(g) = 2A(s) + 2HX(g) \qquad (2.2)$$

Compușii care conțin substanța de depus sînt halogenuri, carbonili halogenați, oxihalogenuri metalice sau alți compuși conținînd oxigen. Hidrogenul poate fi folosit și în unele reacții de piroliză (ca în cazul carbonililor metalici sau a compușilor organometalici) în scopul prevenirii codepunerii nedorite a oxizilor și carburilor.

Reducerea cu vapori metalici. În locul hidrogenului, drept agenți reducători se pot folosi vapori metalici de Cd, Zn, Mg, Na sau K, reacția de reducere cu vapori metalici avînd forma:

$$AX(g) + B(g) = A(s) + BX(g) \qquad (2.3)$$

Prin alegerea adecvată a agentului reducător în depunerile din halogenuri metalice, de exemplu, se poate influența reacția.

Spre deosebire de hidrogen, care este un agent reducător mai puțin puternic și care poate fi de obicei preamestecat cu halogenura metalică fără a avea loc o reacție prematură înainte de intrarea vaporilor în zona de reacție încălzită, vaporii metalici reducători sînt transportați în zona de reacție separați de halogenura metalică cu ajutorul unui gaz purtător ca Ar, He, H_2, N_2.

Reacții cu substratul. Substratul poate participa la realizarea depunerilor chimice din vapori pe următoarele căi: prin funcționare ca agent reducător pentru vaporii unei halogenuri metalice, fiind la rîndul lui transformat într-o halogenură metalică volatilă; prin dizolvarea componentului depunerii cu formarea unui aliaj sau a unei soluții solide—în acest mod, activitatea componentului depunerii pe suprafața substratului poate fi redusă considerabil și o reacție de depunere imposibilă în alte condiții, ca descompunerea termică sau reducerea, poate avea loc ușor; prin reacție exotermă cu componentul depunerii cu formarea unui compus cu stabilitate medie sau mare; prin exercitarea unui efect catalitic asupra reacției de depunere.

Reacții de transport chimic. Transportul chimic se referă la transferul unei substanțe solide (sursă) care este relativ nevolatilă pe substrat cu ajutorul unor reactivi în stare de vapori relativ volatili.

Forma generală a unei reacții de transport chimic este:

$$A(s) + B(g) \rightleftharpoons R(g) \qquad (2.4)$$

Transportul substanței de la sursă la substrat are loc în trei etape: conversia substanței sursă într-un compus volatil printr-o reacție chimică; dirijarea (cu ajutorul unui curent de gaz) a vaporilor spre substrat; descompunerea vaporilor deasupra sau pe substrat, care conduce la depunerea substanței sursă pe substrat.

Scanned with OKEN Scanner

De obicei transportul chimic se efectuează prin deplasarea echilibrului de reacție în cele două părți opuse în regiunile sursă și substrat. Direcția în care are loc reacția este controlată de condițiile de temperatură (sau de presiune) diferite la sursă și substrat, deoarece constanta de echilibru a reacției depinde de temperatură. În practică, reacțiile de transport chimic pot fi efectuate într-un sistem închis sau într-un sistem deschis (cu curgere de gaze).

Dacă substanța solidă de transportat A aflată la temperatura T_A este transportată de un agent de transport B, substratul S fiind plasat la temperatura T_S în regiunea sursei, echilibrul $A(s) + B(g) \rightleftharpoons R(g)$ va fi deplasat spre dreapta, avînd drept urmare volatilizarea sursei, iar în regiunea substratului va fi deplasat spre stînga avînd loc depunerea substanței solide A pe substrat. Agentul de transport regenerat în regiunea substratului va repeta procesul într-un sistem închis și nu va fi refolosit într-un sistem deschis. Mărimea relativă a lui T_A și T_S necesară pentru realizarea procesului de transport depinde de variația constantei de echilibru a reacției cu temperatura. Dacă constanta de echilibru este deplasată spre formarea lui A cu scăderea temperaturii, atunci $T_S < T_A$ este o condiție necesară a transportului și invers, dacă constanta de echilibru este deplasată spre formarea lui A cu creșterea temperaturii, atunci $T_S < T_A$ este condiția necesară pentru transport. Viteza de transport depinde de temperatura sursei și a substratului și de concentrația agentului de transport, crescînd cu creșterea diferenței de temperatură substrat-sursă și cu concentrația agentului de transport. Reacțiile de transport se pot clasifica în reacții în care se transportă elemente și în reacții în care se transportă compuși chimici.

Reacțiile de transport ale elementelor chimice folosesc drept agenți de transport halogenuri alcaline, halogenuri ale elementului de transportat (reacții de disproporționare), H_2O, halogeni etc.

Transportul cu halogenuri alcaline are loc astfel:

$$M(s) + 2NaCl(g) \rightleftharpoons MCl_2(g) + 2Na(g) \quad (M = Be, Ti \text{ etc.}) \qquad (2.5)$$

Reacțiile de disproporționare care au forma generală:

$$A(s) + AB_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g) \qquad (2.6)$$

pot fi utilizate la prepararea straturilor subțiri (Si, Ge etc.) prin transport chimic. Metalele nevolatile pot reacționa la temperaturi înalte, formînd o halogenură de valență inferioară, instabilă și volatilă. Transferul poate fi efectuat prin tratarea metalului nevolatil cu vaporii propriei sale halogenuri de valență superioară la temperatură înaltă, producînd halogenura volatilă a stării de valență inferioară, care după transportul într-o zonă mai rece a sistemului, se disproporționează,

Scanned with OKEN Scanner

trecînd din nou în halogenura stării de valență superioară cu depunerea concomitentă a metalului nevolatil. Reacțiile de transport ale siliciului într-o atmosferă de iod sînt următoarele:

$$\left.\begin{aligned} &Si(s) + 2I_2(g) \longrightarrow SiI_4(g) \\ &Si(s) + SiI_4(g) \longrightarrow 2\,SiI_2(g) \end{aligned}\right\} \text{ la } 1\,100°C$$
$$2\,SiI_2(g) \longrightarrow Si(s) + SiI_4(g) \quad \text{la } 900°C \qquad (2.7)$$

Un alt tip de reacții de transport chimic îl constituie cele care folosesc apa drept agent de transport:

$$Ge(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons GeO(g) + H_2(g) \qquad (2.8)$$

Sistemul de transport tip van Arkel-de Boer constă în atacul metalului de către vaporii de halogen la o temperatură joasă și transportul halogenurii la suprafața mai caldă, unde are loc descompunerea și depunerea metalului:

$$2M(s) + X_2(g) \rightleftharpoons 2\,MX(g) \qquad (2.9)$$

Reacțiile de transport chimic folosite la depunerea peliculelor de compuși pot fi împărțite în două categorii: reacții în care compusul este folosit drept sursă și reacții în care sursa cuprinde elementele constituente (sau compușii volatili) ai acestora.

Reacțiile de transport în care sursa este compusul de depus pot avea loc în sistem închis (fig. 2.1, *a*), de exemplu în cazul transportului SiO_2 sau Al_2O_3:

$$SiO_2 + 4\,HF \underset{500°C}{\overset{150°C}{\rightleftharpoons}} SiF_4 + H_2O \qquad (2.10)$$

$$Al_2O_3 + 6\,HCl \rightleftharpoons 2\,AlCl_3 + 3\,H_2O \qquad (2.11)$$

Reacțiile de transport de mai sus pot avea loc și într-un sistem deschis; pentru aceasta este necesar să se alimenteze continuu sursa cu un agent de transport, deoarece aceasta se pierde în gazele reziduale (fig. 2.1, *b*).

Arseniura de galiu, GaAs (sau alți compuși semiconductori $A^{III}B^{V}$) poate fi obținută, de asemenea, prin reacții de transport în care sursa este chiar compusul de depus, folosind drept agenți de transport I_2, HCl, H_2O etc.:

$$2\,I_2(g) + 4\,GaAs(s) \underset{650°C}{\overset{700°C}{\rightleftharpoons}} 4\,GaI(g) + As_4(g) \qquad (2.12)$$

$$4\,GaAs(s) + 4\,HCl(g) \rightleftharpoons 4\,GaCl(g) + As(g) + 2H_2(g) \qquad (2.13)$$

$$2GaP(s) + H_2O(g) \underset{1000°C}{\overset{1100°C}{\rightleftharpoons}} Ga_2O(g) + P_2(g) + H_2(g) \qquad (2.14)$$

$$6\,GaAs + 2\,AsCl_3 \rightleftharpoons 6\,GaCl + 2\,As_4 \qquad (2.15)$$

Scanned with OKEN Scanner

O metodă care se aplică pe scară largă la obținerea straturilor de diverși compuși semiconductori (compuși $A^{II}B^{VI}$ etc.) o constituie transportul în tub închis [35] în care sursa și substratul se află la

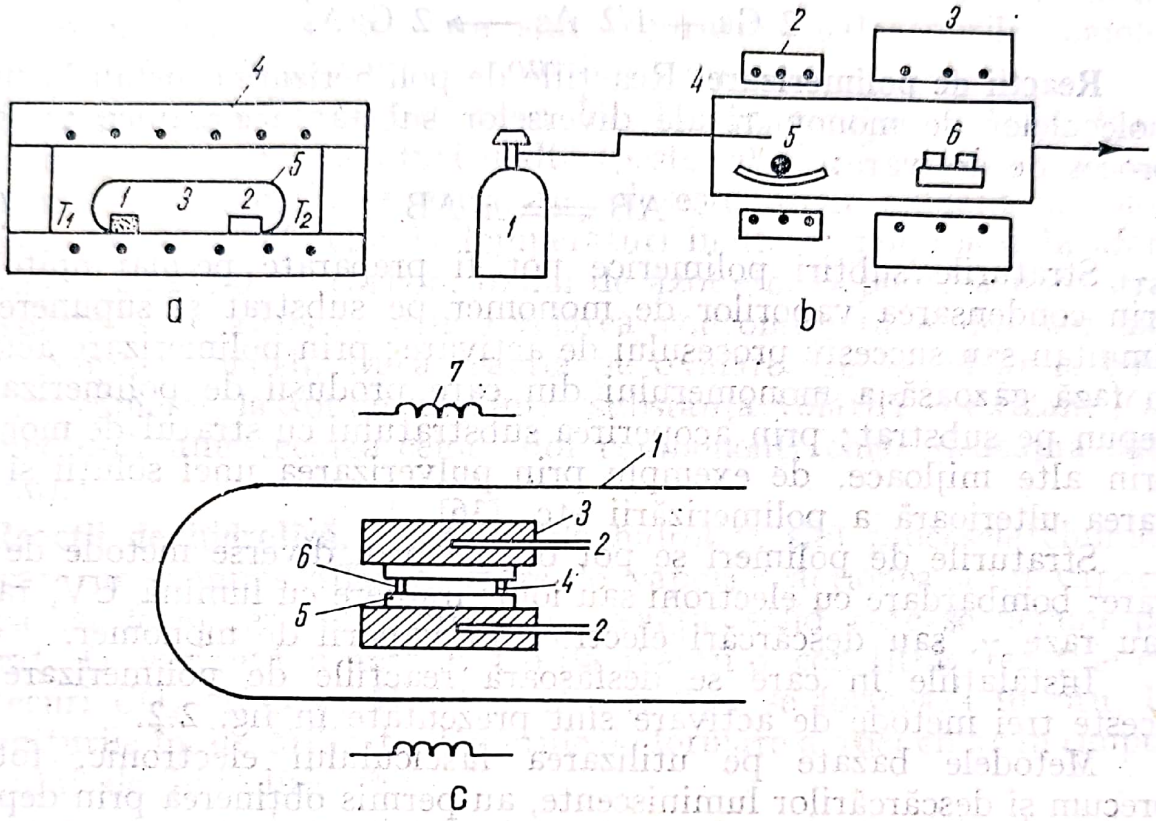


Fig. 2.1. Echipamente pentru depunerea straturilor subțiri prin reacții de transport chimic:

a — în tub închis: *1* — sursa (SiO_2); *2* — substrat; *3* — agent de transport (HF); *4* — cuptor cu două zone de temperatură; *5* — tub din cuarț închis; *b* — în tub deschis: *1* — butelie cu gaz de transport (de exemplu HCl); *2*, *3* — cuptoare cu rezistență ($T_2 < T_3$), *4* sursă (Si_3N_4); *5* — substrat (Si); *c* — sistem de depunere cu distanță mică între sursă și substrat: *1* — tub din cuarț; *2* — termocuple; *3* — plăci de grafit; *4* — distanțiere din cuarț; *5* — sursă; *6* — substrat; *7* — încălzitoare cu infraroșii pentru sursă și substrat.

o distanță foarte mică (fig. 2.1, *c*). Procedeul se poate utiliza și în tub deschis. Agentul de transport este hidrogenul sau o halogenură. Transportul seleniurii de zinc (ZnSe) de exemplu, are loc conform reacției:

$$ZnSe + 2\,HCl \rightleftharpoons ZnCl_2 + H_2Se \qquad (2.17)$$

Exemple de reacții de transport în care sursa cuprinde elementele constituente sau compușii volatili ai materialului de depus sînt: sinteza GaAs din transportul Ga cu $AsCl_3$, sinteza $GaAs_{1-x}P_x$ din transportul amestecului GaAs + GaP cu I_2 în sistem închis sau din interacția $AsCl_3$ și PCl_3 cu GaAs în sistem deschis etc.

Scanned with OKEN Scanner

Sinteza GaAs are loc pe baza reacțiilor:

Zona sursei: $6\ Ga + 2\ AsCl_3 \longrightarrow 6\ GaCl + 1/2\ As_4$

Zona substratului: $3\ GaCl \longrightarrow 2\ Ga + GaCl_3$ și (2.16)

$2\ Ga + 1/2\ As \longrightarrow 2\ GaAs$

Reacții de polimerizare. Reacțiile de polimerizare constau în unirea moleculelor de monomeri ale diverselor substanțe organice printr-un proces de activare:

$$AB \rightleftharpoons n\ AB \qquad (2.18)$$

Straturile subțiri polimerice pot fi preparate pe mai multe căi: prin condensarea vaporilor de monomer pe substrat și supunerea lui simultan sau succesiv procesului de activare; prin polimerizare activată în fază gazoasă a monomerului din care produșii de polimerizare se depun pe substrat; prin acoperirea substratului cu stratul de monomer prin alte mijloace, de exemplu prin pulverizarea unei soluții și activarea ulterioară a polimerizării etc. [36].

Straturile de polimeri se pot obține prin diverse metode de activare: bombardare cu electroni sau ioni; iradiere cu lumină UV, raze X sau raze γ, sau descărcări electrice în vaporii de monomer.

Instalațiile în care se desfășoară reacțiile de polimerizare prin aceste trei metode de activare sînt prezentate în fig. 2.2.

Metodele bazate pe utilizarea fasciculului electronic, fotolizei precum și descărcărilor luminiscente, au permis obținerea prin depunere chimică din vapori a polimerilor stirenului, divinilbenzenului, butadienei, metacrilatului de metil etc.

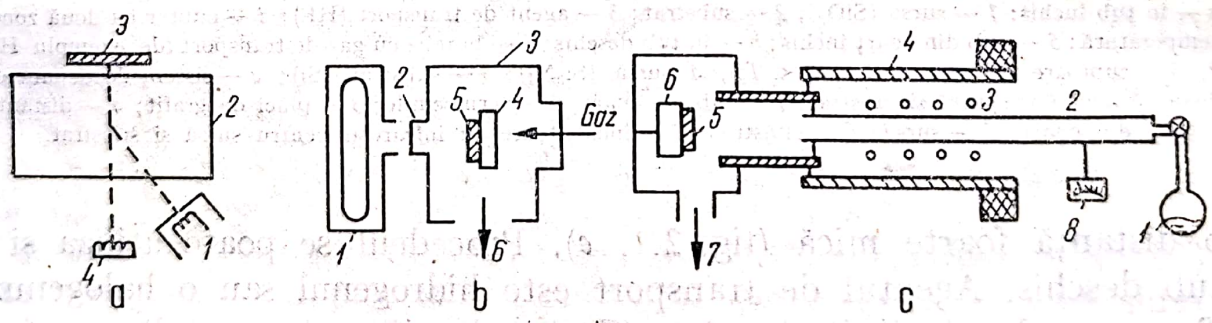


Fig. 2.2. Sisteme de realizare a reacțiilor de polimerizare:

a — polimerizare cu tun electronic *1* — tun electronic, *2* — bobină de deflexie; *3* — substrat încălzit; *4* — sursă evaporată; *b* — polimerizare prin iradiere cu lumină ultravioletă: *1* — arc de mercur; *2* — fereastră de cuarț; *3* — incintă vidată; *4* — suport; *5* — substrat; *6* — ieșire spre pompă de vid; *c* — polimerizare prin descărcare luminescentă focalizată magnetic: *1* — sursă de vapori de monomeri; *2* — tub de pyrex; *3* — bobină RF; *4* — bobine de focalizare a descărcării; *5* — substrat; *6* — suport; *7* — ieșire spre pompă de vid; *8* — joj cu termocuplu.

Reacții de oxidare. Reacțiile de oxidare sînt procesele chimice prin care o substanță aflată în stare de vapori reacționează cu oxigenul sau cu un alt oxidant ca CO_2, N_2O, NO, NO_2, O_3 etc., cu formarea unui produs de reacție (oxid) în stare solidă, care se depune pe substrat.

Reacția de oxidare are forma generală:

$$2\ AX(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ AO(s) + X_2(g) \qquad (2.19)$$

Substanțele compuse volatile utilizate la obținerea straturilor subțiri prin reacții de oxidare sînt: hidrurile, halogenurile, halohidrurile metalice, compușii organometalici etc.

Reacțiile de oxidare pot avea loc la temperaturi relativ joase (sub 500°C) sau la temperaturi înalte (peste 500°C). În cazul reacțiilor desfășurate la temperaturi joase, se folosește drept oxidant de obicei oxigenul, iar în cazul celor la temperaturi înalte se pot folosi în afară de oxigen, bioxidul de carbon, oxizii de azot etc. Depunerea unor straturi subțiri se realizează prin oxidarea concomitentă a doi sau mai mulți compuși volatili. Dacă reacția de oxidare are loc chiar la temperatura camerei, la contactul dintre substanța volatilă și oxidant (O_2) este necesară amestecarea celor doi componenți chiar deasupra substratului.

Reacții de hidroliză. Reacțiile de hidroliză sînt procesele chimice prin care un compus aflat în stare de vapori reacționează cu vaporii de apă cu formarea unui produs de reacție solid care se depune pe substrat. O variantă a acestui tip de reacții o constituie reacțiile cu amestecuri CO_2—H_2 sau H_2—O_2, în care apa se formează în situ, la temperaturile înalte utilizate. Reacțiile de formare a apei chiar în timpul procesului de hidroliză sînt:

$$CO_2 + H_2 = H_2O + CO \qquad (2.20)$$

$$H_2 + O_2 = H_2O + 1/2\ O_2 \qquad (2.21)$$

Schema generală de desfășurare a reacției de hidroliză este:

$$AX(g) + H_2O(g) \rightarrow AO(s) + HX(g) \qquad (2.22)$$

Substanțele volatile utilizate în procesele de obținere a straturilor subțiri prin reacții de hidroliză sînt similare cu cele utilizate în reacțiile de oxidare: hidruri, halogenuri, halohidruri, compuși organometalici etc. Pentru obținerea anumitor depuneri este utilă hidroliza și oxidarea concomitentă a compusului volatil. În multe cazuri reacția dintre compusul volatil și apă are loc la contactul dintre acestea, de aceea este necesară amestecarea lor în imediata vecinătate a substratului.

Reacții de amonoliză. Reacțiile de amonoliză sînt reacțiile dintre un compus volatil și amoniac, cu formarea unei depuneri pe un substrat care este de obicei o nitrură.

Forma generală a acestui tip de reacții ste:

$$AX(g) + NH_3(g) \longrightarrow AN(s) + HX(g) \qquad (2.23)$$

Scanned with OKEN Scanner

Depunerea straturilor de nitruri ale diverselor elemente se poate realiza și prin utilizarea reacțiilor de nitrurare cu azotul, hidrazina (N_2H_4) sau prin descompunerea unor compuși volatili conținînd azot (amide etc.). În cazul reacțiilor de amonoliză se utilizează drept substanțe volatile: halogenuri, hidruri, halohidruri, compuși organometalici etc.

Reacții de sinteză. Reacțiile de sinteză sînt reacțiile între doi sau mai mulți compuși volatili cu formarea mai multor compuși dintre care unul va precipita sub formă de depunere pe substrat, iar ceilalți fiind în stare gazoasă, se vor îndepărta din sistem.

Cele mai utilizate reacții de acest gen sînt reacțiile dintre o hidrură și o halogenură, dintre un compus organometalic și o hidrură, sau dintre două halogenuri derivate de la metale diferite.

Forma generală a acestui tip de reacții este:

$$AH(g) + BX(g) = AB(s) + HX(g) \qquad (2.24)$$

sau

$$AR(g) + BH(g) = AB(s) + RH(s) \qquad (2.25)$$

Reacții din gaze preamestecate. Reacțiile din gaze preamestecate sînt procesele chimice de depunere a straturilor subțiri în care toți reactanții gazoși provin dintr-un singur amestec omogen,îmbuteliat anterior în anumite condiții.

De obicei, sistemele de depuneri chimice din vapori utilizează reactanți gazoși separați care sînt amestecați într-o cameră de amestecare înainte de reacții sau chiar în reactor. Folosirea de amestecuri în locul gazelor separate asigură o serie de avantaje importante. Într-adevăr, reactanții fiind preamestecați nu mai trebuie luate precauțiile necesare pentru realizarea unei amestecări complete în instalație În plus, grosimea straturilor subțiri poate fi controlată mult mai precis, deoarece trebuie reglat doar un singur debit. De asemenea, caracteristicile straturilor depuse sînt mai reproductibile.

Îmbutelierea amestecurilor multicomponente de gaze este posibilă în limita anumitor proprietăți fizice și chimice. În cadrul acestor limitări pot fi preparate combinații de gaze la aproape orice concentrație. Cele mai întîlnite cazuri care limitează prepararea amestecurilor sînt: presiunea parțială insuficientă, reacțiile chimice între componenți, compoziții inflamabile precum și reacțiile cu pereții buteliei. Folosirea de gaze preamestecate este indicată în următoarele scopuri: pentru micșorarea caracterului corosiv al unor reactanți gazoși ca HCl, NH_3 și F_2,Cl_2, HF etc. prin diluarea acestora cu un component inert; pentru asigurarea livrării directe a unor lichide mai puțin volatile cum sînt de exemplu compușii organometalici $Zn(C_2H_5)_2$, $Sb(CH_3)_3$ etc.; pentru înlăturarea inflamabilității unor reactanți ca SiH_4, GeH_4 etc.; pentru micșorarea acțiunii oxidante a unor reactanți ca O_2, CO_2; pentru

îmbunătățirea unor procese de depunere sau de corodare a straturilor subțiri, ca în cazul amestecurilor $SiH_4—CO_2$, $SiH_4—NH_3$, $SiH_4—B_2H_6$ (PH_3)—Ar., respectiv $SF_6—H_2$ și $H_2S—N_2$.

Reacții de piroliză în vid. Reacțiile de piroliză în vid sînt procesele de depunere a straturilor subțiri prin descompunerea unui reactant în condițiile unui mediu vidat.

Reacțiile de depunere în vid (10^{-7} torr) a straturilor epitaxiale (Ge, Si) sau amorfe prezintă o serie de avantaje în comparație cu metodele de depunere la presiune normală cum ar fi: realizarea depunerilor la temperaturi relativ coborîte ale substratului, eliminarea acțiunii dăunătoare asupra substratului a produșilor secundari de reacție (halogeni etc.), reducerea impurificării depunerii, posibilitatea supravegherii procesului de depunere prin conectarea unui analizor de gaze reziduale.

Reacții la presiune scăzută. Reacțiile la presiune scăzută sînt procesele chimice care au loc la o presiune mai mică decît presiunea normală de 1 atm [38]. Principiul depunerii straturilor subțiri prin reacții la presiune scăzută este în esență același cu cel al depunerii prin reacții la presiune atmosferică. Deosebirea majoră constă în diferența dintre cele două etape care determină viteza de depunere a procesului DCV și anume: viteza transferului de masă a speciilor gazoase reactante și a produșilor secundari în comparație cu viteza reacției lor la suprafața substratului pentru a forma depunerea. La presiuni normale atmosferice aceste viteze sînt în general de același ordin de mărime. Prin urmare, pentru a se atinge obiectivul obținerii de grosimi și proprietăți uniforme ale filmelor pe suprafețe întinse, este necesar să se aibă în vedere prezența ambelor tipuri de etape determinante de viteză.

În cazul DCV la presiune scăzută are loc o sporire a transferului reactanților din fază gazoasă și a produșilor secundari la substrat, treapta determinantă de viteză fiind așadar reacția de suprafață. Astfel în cazul DCV la presiune scăzută trebuie acordată o atenție mult mai mică variabilelor de transfer de masă, care sînt deosebit de importante în condițiile lucrului la presiunea atmosferică.

Reacțiile de depunere la presiune scăzută se desfășoară într-un reactor tubular (fig. 1.4, *B*), care asigură prin încălzirea rezistivă o bună uniformitate a temperaturii, precum și un randament crescut de substraturi datorită numărului mare de plachete așezate la distanțe mici una de alta în poziție verticală.

Principalele variabile ale proceselor de depunere la presiune scăzută sînt: presiunea totală a gazelor prezente; presiunea parțială a speciilor reactante, temperatura, presiunea de fond și viteza de pompare a sistemului de vid, distanța dintre plachete.

Prin depunere la presiune scăzută se realizează cu randament crescut straturi de calitate superioară, avînd o puritate, uniformitate a grosimii, acoperire a treptelor mai bună, precum și un număr de defecte

Scanned with OKEN Scanner

ca particule contaminante și micropori mai mic în comparație cu depunerile la presiune normală (tabelul 2.1).

Tabelul 2.1.

Straturile subțiri preparate prin DCV la presiune scăzută

Strat	Reactivi
Si epitaxial	$SiHa_4$; $SiH_4 - H_2$; SiH_2Cl_2 ($SiCl_4$, $SiHCl_3$) $- H_2 - AsH_3$ (sau PH_3)
Si policristalin	SiH_4; $SiH_4 - N_2$; $SiH_4 - B_2H_6$ (PH_3; AsH_3)
Si amorf	SiH_4
Si policristalin dopat cu oxigen (SiPOS)	$SiH_4 - N_2O - N_2$
SiO_2	$Si(OC_2H_5)_4$; $Si(OC_2H_5)_4 + O_2$; $SiH_4 - N_2O - N_2$; $SiH_4 - O_2 - N_2$; $SiH_2Cl_2 - N_2O$
Sticlă fosfosilicatică	$Si(C_3H_7O)_4 - P(CH_3O)_3 - N_2 - O_2$ $Si(OC_2H_5)_4 - P(CH_3O)_3 - N_2 - O_2$ $SiH_4 - O_2 - PH_3$; $SiH_2Cl_2 - O_2 - PH_3$.
Sticlă borosilicatică	$Si(C_3H_7O)_4 - B(C_3H_7O)_3 - O_2 - N_2$
Sticlă arsenosilicatică	$SiH_4 - AsH_3 - O_2 - N_2$
Si_3N_4	$SiH_4 - NH_3 - N_2$; $SiH_2Cl_2 - NH_3$
Al_2O_3	$AlCl_3 - NO - H_2$; $Al(OC_3H_7)_3 - N_2$
GaAs	$Ga(CH_3)_3 - AsH_3 - H_2$

Reacții la presiune ridicată. Reacțiile la presiune ridicată sînt procesele chimice care se desfășoară la o presiune mai mare decît presiunea normală de 1 atm. Reacțiile la presiune ridicată se desfășoară cu o viteză mai mare, ceea ce conduce implicit la o reducere a timpului necesar pentru a obține o anumită grosime a stratului subțire. Un exemplu de reacții de formare a straturilor subțiri la presiune ridicată cu aplicabilitate practică, îl constituie oxidarea termică a siliciului. Procesul se desfășoară într-o instalație de oxidare adecvată fabricării dispozitivelor semiconductoare (fig. 2.3), agentul de oxidare a siliciului fiind aburul la presiune de pînă la 10 atm, temperatura de lucru fiind de maximum 1200°C [39—40].

Reacții stimulate de plasmă. Reacțiile stimulate de plasmă sînt procesele chimice care se desfășoară prin stabilirea unei descărcări electrice (plasmă) în sistemul de reactanți, în scopul generării de specii chimice reactive [41].

Depunerile în plasmă se realizează cu ajutorul unei descărcări electrice de obicei RF prin vaporii unei surse volatile aflați la presiune scăzută (0,01—1 torr). Aceasta produce descompunerea moleculelor gazoase în diverse fragmente foarte reactive ca: electroni, ioni, atomi și molecule în stare fundamentală sau excitate. De o deosebită

Scanned with OKEN Scanner

importanță este natura de neechilibru a plasmei. Astfel moleculele pot avea temperaturi apropiate de temperatura camerei, în timp ce temperatura efectivă a electronilor este mult mai mare. Interacția cu acești electroni de energie înaltă conduce la formarea de specii reactive,

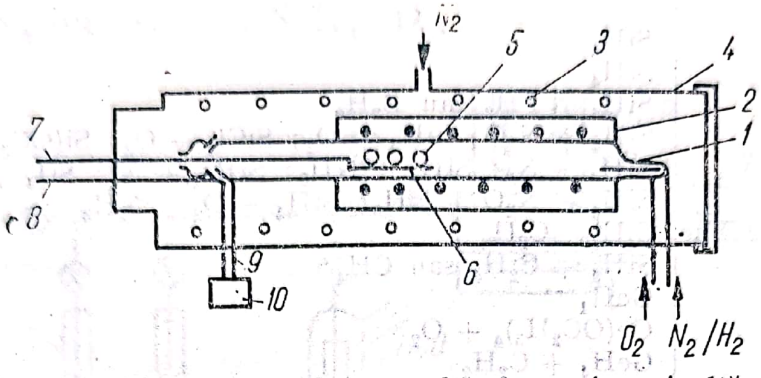


Fig. 2.3. Sistem de oxidare cu abur la presiune înaltă:

1 — tub din cuarț; *2* — cuptor; *3* — țevi de răcire cu apă; *4* — cameră din oțel inoxidabil rezistentă la presiune; *5* — plachete de Si; *6* — nacelă; *7* — baghetă de reglare a poziției nacelei; *8* — baghetă de manevrat capacul tubului din cuarț; *9* — tubulatură de ieșire gaze reziduale; *10* — capcană.

ce în mod normal ar apărea numai la temperaturi înalte. Prin folosirea acestei metode de stimulare cu plasmă, reacții de temperaturi înalte neutilizabile anterior pot fi realizate la temperturi joase pe materialele sensibile la temperatură. Reacțiile de depunere în plasmă folosesc aceleași tipuri de surse de vapori ca și cele folosite pentru depunerea chimică din vapori la presiune normală, dar descompunerea cu formare de straturi subțiri are loc, în principal, prin acțiunea descărcării luminiscente, ajutată în unele cazuri de încălzirea substratului. Prin această metodă s-au depus numeroase filme importante pentru fabricarea dispozitivelor semiconductoare (tabelul 2.2).

Variabilele principale care influențează viteza de depunere, uniformitatea precum și proprietățile straturilor sînt: densitatea energiei RF și distribuția acesteia, compoziția și distribuția fazei gazoase, presiunea totală în zona de reacție, temperatura substratului.

Reacțiile de depunere stimulate de plasmă pot avea loc în reactoare tubulare verticale sau în reactoare cu configurație tip diodă (v. fig. 1.4, *C*). În reactoarele tubulare, energia de generare a plasmei este transferată fie inductiv cu o bobină RF, fie capacitiv cu plăci așezate în afara camerei de reacție. Această configurație a reactorului conduce la variații importante radiale și longitudinale ale densității cîmpului RF, prin urmare la o variație mare a grosimii depunerii. Spre deosebire de acestea, în configurația de reactor tip diodă în care plachetele se așază pe una din cele două plăci ale zonei de reacție cuplată capacitiv, densitatea cîmpului este uniformă și controlabilă, ceea ce conduce la depuneri uniforme pe suprafețe mari. În afară de aceasta, sistemele tip diodă cuplate capacitiv necesită o energie RF

Tabelul 2,2,

Straturi subțiri preparate prin DCV stimulată de plasmă

Strat	Reactivi
Si epitaxial	SiH_4
Si amorf	SiH_4
Si amorf dopat	$SiH_4 + PH_3$ sau B_2H_6
SiO_2	$SiH_4 + N_2O$; $SiH_4 + O_2$; $SiCl_4 + O_2$; $Si(OC_2H_5)_4 + O_2$
Si_3N_4	$SiH_4 + N_2$; $SiH_4 + NH_3$; $SiBr_4 + N_2$; $SiI_4 + N_2$
$S_xO_yN_z$	$SiH_4 + N_2O + NH_3$; $SiH_4 + O_2 + NH_3$
C amorf	C_4H_{10}; C_2H_2
SiC	$SiH_4 + C_2H_4$ sau CH_4
Ge amorf	GeH_4
GeO_2	$Ge(OC_2H_5)_4 + O_2$
GeC	$GeH_4 + C_2H_2$
As amorf	AsH_3
B_2O_3	$B(OC_2H_5)_3 + O_2$
BN	$BBr_3 + NH_3(H_2)$; $B_2H_6 + NH_3$
oxizi de Si—Ge—B	$SiCl_4 + GeCl_4 + BCl_3 + O_2$
Al_2O_3	$AlCl_3 + O_2$
AlN	$AlCl_3 + N_2$
TiO_2	$TiCl_4 + O_2$; $Ti(OC_3H_7)_4 + O_2$; $TiCl_4 + CO$
Mo,Ni	$Mo(CO)_5$; $Ni(CO)_4$
Fe_2O_3	$Fe(CO)_5$
SnO_2	$(C_4H_9)_2Sn(CH_3COO)_2 + O_2$; $Sn(CH_3)_4 + O_2$
PN	$P + N_2$
GaN	$Ga(CH_3)_3 + NH_3$

mai mică decît cele inductive pentru inițierea și menținerea descărcării. Un reactor similar constă tot dintr-un sistem de plăci circulare paralele cuplate capacitiv, cu un electrod superior și o placă inferioară încălzită pe care se așază plachetele, legată la pămînt. Deosebirea constă în aceea că fluxul de gaze este introdus de la marginea reactorului spre centrul acestuia, iar evacuarea are loc printr-un orificiu central în platanul reactorului. În reactorul prezentat în figură gazele intră prin centru, fluxul este dirijat radial înspre marginea reactorului, pe unde are loc evacuarea gazelor reziduale.

Proprietățile fizice și chimice ale straturilor depuse în plasmă sînt în general deosebite de ale straturilor depuse la presiune normală, datorită în primul rînd modificării compoziției, în film incluzîndu-se și alți componenți proveniți din reactant (de exemplu hidrogen în filmele de Si și Si_3N_4).

Reacții fotochimice. Reacțiile fotochimice sînt procesele chimice de depunere care se desfășoară în prezența radiațiilor ultraviolete. Anumite reacții de depunere eterogenă din fază de vapori sînt influențate de iradierea cu lumină ultravioletă. În general se produce o scădere

a temperaturii de depunere necesare formării stratului monocristalin sau amorf. Principalele reacții la care s-a cercetat efectul iradierii cu lumină sînt reacțiile de depunere epitaxială a siliciului din reducerea cu H_2 a $SiCl_4$ sau Si_2Cl_6, precum și reacțiile de formare ale straturilor subțiri de Si_3N_4 din SiH_4 și N_2H_4 [42].

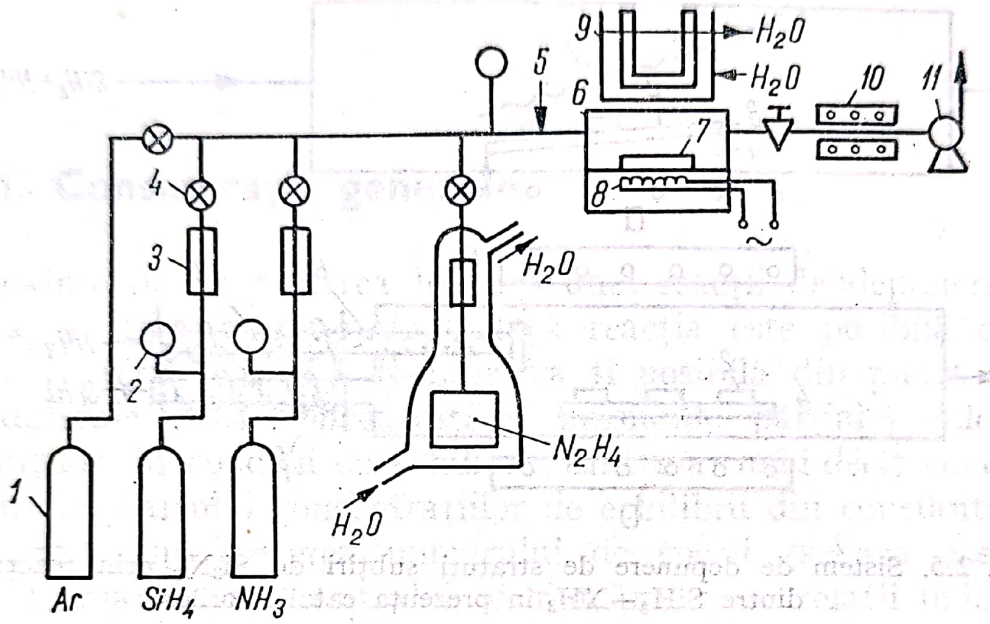


Fig. 2.4. Instalație de obținere a straturilor de Si_3N_4 prin reacția fotosensibilizată de Hg dintre N_2H_4 și SiH_4:

1 — surse; *2* — manometre de presiune; *3* — tuburi capilare; *4* — valve; *5* — sistem de introducere a unei picături dopante de Hg, înainte de intrarea gazelor în reactor; *6* — reactor; *7* — substrat de Si; *8* — rezistență la încălzire; *9* — sursă de ultraviolete; *10* — cuptor de descompunere a gazelor reziduale; *11* — pompăde gaze cu burduf.

Epitaxia siliciului s-a obținut la o temperatură scăzută (700°C), utilizînd reacția de reducere cu hidrogen a Si_2Cl_6 (disiliciuhexaclorură) sub influența luminii ultraviolete:

$$Si_2Cl_6 + 3H_2 \xrightarrow{700°C} 2Si + 6\,HCl \qquad (2.26)$$

Descompunerea fotosensibilizată de Hg a amestecului de hidrazină (NH_3) și silan a condus la depunerea de straturi de nitrură de siliciu la temperaturi scăzute (fig. 2.4).

Reacții catalitice. Reacțiile catalitice sînt procesele chimice care se desfășoară în prezența unor catalizatori adecvați. Reacțiile eterogene de depunere stimulate de catalizatori au loc la temperaturi mai joase și cu o viteză mai mare. Acest fenomen se explică prin activarea catalitică a gazelor reactante, stările activate chimic ale speciilor reactive pot fi menținute un timp relativ mare, astfel încît să ajungă de la

locul unde este plasat catalizatorul la locul unde se găsește substratul, unde are loc reacția eterogenă de depunere [43].

Un exemplu de reacție de depunere în prezența catalizatorilor omogeni (care acționează asupra fazelor gazoase) îl constituie formarea

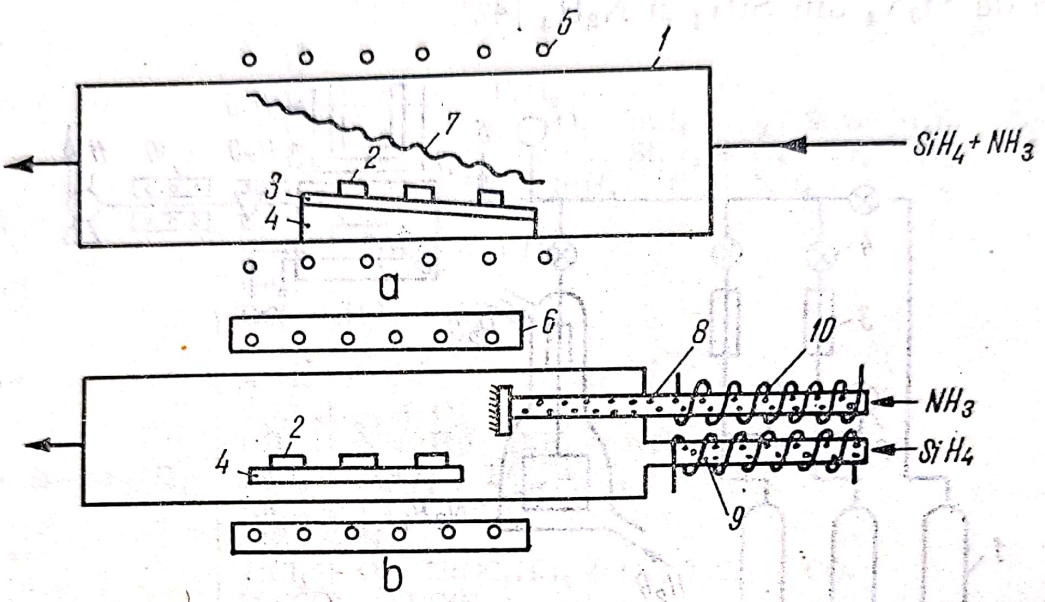


Fig. 2.5. Sistem de depunere de straturi subțiri de Si_3N_4 prin reacția dintre SiH_4—NH_3 în prezența catalizatorilor:

a — reacție catalizată de o rețea de platină; *b* — reacție între gaze descompuse catalitic înainte de a ajunge în zona de reacție: *1* — tub de cuarț; *2* — substraturi de Si; *3* — susceptor; *4* — nacelă; *5* — bobină RF; *6* — cuptor cu rezistență; *7* — rețea de platină; *8* — catalizator de NiO pentru descompunerea NH_3; *9* — catalizator de Pt pentru descompunerea $Si H_4$; *10* — rezistențe de încălzire ale catalizatorilor (25—100°C, NiO și 25—550°C Pt).

straturilor subțiri de Si_3N_4 din SiH_4 și NH_3 pe diverse substraturi ca Si, Ge, safir, GaAs, ceramică, cuarț (fig. 2.5).

$$3SiH_4 + 4NH_3 \xrightarrow{600°C} Si_3N_4 + 12H_2 \qquad (2.27)$$

3. Termodinamica depunerilor chimice din vapori

3.1. Considerații generale

Înainte de examinarea folosirii unei reacții de depunere chimică din vapori trebuie determinat dacă reacția este posibilă din punct de vedere termodinamic. Reacția va fi posibilă din punct de vedere termodinamic dacă concentrațiile (presiunile parțiale) calculate ale reactanților, în condiții de echilibru, sînt mai mici decît concentrațiile lor inițiale. Calculul concentrațiilor de echilibru din constanta de echilibru presupune alegerea numărului de specii gazoase posibile care poate fi mai mare decît doi și numărului de relații independente. O relație constă în expresia constantei de echilibru funcție de energia liberă standard de reacție și de temperatură, iar cealaltă rezultă din aceea că presiunea sistemului este suma presiunilor parțiale. Dacă unii reactanți posedă mai mult decît o stare de valență reacția trebuie să conțină reactantul în starea lui de valență cea mai stabilă. După efectuarea calculelor rezultă întreg domeniul de parametri de depuneri (temperatură, presiune, compoziția inițială a gazului) pe care reacția DCV este posibilă termodinamic [26, 44].

Cu ajutorul expresiilor:

$$\ln K_p(T) = -\Delta G_T^0/RT \tag{3.1}$$

și

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \tag{3.2}$$

în care:

ΔG_T^0, ΔH_T^0 și ΔS_T^0 reprezintă respectiv energia liberă Gibbs, entalpia de formare și entropia la temperatura T, se pot calcula constantele de echilibru ale reacțiilor.

Mărimile termodinamice ΔG_T^0, ΔH_T^0 și ΔS_T^0 pentru fiecare specie dintr-un sistem în echilibru sînt cunoscute din determinări experimentale sau sînt evaluate prin calcule.

Scanned with OKEN Scanner

3.2. Studii termodinamice ale principalelor sisteme de depuneri chimice din vapori

Depuneri de semiconductoare elementare. Calculele termodinamice referitoare la depunerea Si din clorosilani ($SiCl_4$ $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2) unul din cele mai importante procese utilizate în industria electronică, implică studiul sistemului Si—H—Cl [44]. Cu ajutorul calculelor se prevede compoziția fazei de vapori precum și eficiența depunerii Si în diverse condiții experimentale.

Calculele presiunilor parțiale de echilibru ale speciilor de vapori în sistemul Si—Cl—H a fost efectuat în numeroase lucrări. În esență avem de-a face cu un sistem cu trei componente, în care faza gazoasă este în echilibru cu faza solidă adică siliciu. Prin urmare, conform regulei lui Gibbs, sistemul are trei grade de libertate. Acestea sînt presiunea, temperatura și o variabilă de compoziție Cl/H. Acest raport Cl/H rămîne constant în întreg procesul de depunere deoarece atomii de Cl sau H nu sînt adăugați sau îndepărtați din sistem în timpul depunerii Si. Valoarea lui este determinată de presiunea parțială a gazelor în amestecul introdus inițial. În sistemul Si—Cl—H predomină următoarele opt specii: H_2, HCl, SiH_4, SiH_3Cl, SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$, $SiCl_4$ și $SiCl_2$. Pentru a calcula presiunile parțiale ale celor opt specii menționate, trebuie să se aleagă un set de opt ecuații independente, care să redea relațiile dintre aceste specii. Șase dintre aceste ecuații reprezintă echilibrele chimice dintre specii:

$$Si(s) + 4HCl(g) \rightleftharpoons SiCl_4(g) + 2H_2(g) \tag{3.3}$$

$$K_p(1) = \frac{P_{SiCl_4} \cdot P_{H_2}^2}{a_{Si} \cdot P_{HCl}^4} \tag{3.4}$$

$$Si(s) + 3HCl(g) \rightleftharpoons SiCl_3H(g) + H_2(g) \tag{3.5}$$

$$K_p(2) = \frac{P_{SiCl_3H} \cdot P_{H_2}}{a_{Si} \cdot P_{HCl}^3} \tag{3.6}$$

$$Si(s) + 2HCl(g) \rightleftharpoons SiH_2Cl_2(g) \tag{3.7}$$

$$K_p(3) = \frac{P_{SiH_2Cl_2}}{a_{Si} \cdot P_{HCl}^2} \tag{3.8}$$

$$Si(s) + HCl(g) + H_2(g) \rightleftharpoons SiClH_3(g) \tag{3.9}$$

$$K_p(4) = \frac{P_{SiClH_3}}{a_{Si} \cdot P_{HCl} \cdot P_{H_2}} \tag{3.10}$$

$$Si(s) + 2HCl(g) \rightleftharpoons SiCl_2(g) + H_2(g) \tag{3.11}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$K_p(5) = \frac{P_{SiCl_2} \cdot P_{H_2}}{a_{Si} \cdot P^2_{HCl}} \tag{3.12}$$

$$Si(s) + 2H_2(g) \rightleftharpoons SiH_4(g) \tag{3.13}$$

$$K_p(6) = \frac{P_{SiH_4}}{a_{Si} \cdot P^2_{H_2}} \tag{3.14}$$

activitatea siliciului a_{Si} are valoarea egală cu unitatea.

Restul de două ecuații redau raportul Cl/H și faptul că presiunea totală a sistemului este 1 atm.

$$Cl/H = \frac{4P_{SiCl_4} + 3P_{SiCl_3H} + 2P_{SiCl_2H_2} + 2P_{SiCl_2} + P_{SiClH_3} + P_{HCl}}{2P_{H_2} + P_{SiCl_3H} + 2P_{SiH_2Cl_2} + 3P_{SiClH_3} + P_{HCl} + 4P_{SiH_4}} \tag{3.15}$$

și

$$P_{SiCl_4} + P_{SiCl_3H} + P_{SiH_2Cl_2} + P_{SiClH_3} + P_{SiCl_2} + P_{SiH_4} + P_{HCl} + P_{H_2} = 1 \tag{3.16}$$

Dacă se crește Si de exemplu dintr-un amestec de SiH_2Cl_2 și H_2 presiunile parțiale ale tuturor celorlalte specii sînt inițial egale cu zero.

Pentru a găsi valorile $K_p(1—6)$ este nevoie de energiile libere de formare (ΔF_f) ale tuturor speciilor în intervalul de temperatură dorit. Valorile mărimilor ΔF_f funcție de temperatură sînt redate în forma diagramelor Ellingham (fig. 3.1, *a*).

După aflarea valorilor K_p, se calculează presiunile parțiale de echilibru ale celor opt specii cu ajutorul calculatorului, considerînd raportul Cl/H egal cu 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} și 10^0 pe intervalul de temperatură 800—1600 K.

Compararea între valorile calculate din datele termochimice disponibile în prezent și valorile experimentale determinate pentru presiunile parțiale de echilibru ale tuturor speciilor găsite în fază gazoasă (H_2, HCl, $SiCl_2$, SiH_2Cl_2, $SiCl_3H$ și $SiCl_4$) arată că există anumite abateri de la echilibrul termodinamic.

Alte sisteme. Studiul termodinamic al depunerilor de compuși semiconductori ca GaAs, GaP și $GaAs_{1-x}P_x$ obținute prin transportul Ga cu HCl, urmat de reacția cu AsH_3, PH_3 respectiv cu $AsH_3 + PH_3$ a arătat că în aceste sisteme există abateri importante de la echilibrul termodinamic din cauza efectelor cinetice ce influențează viteza de depunere mai ales la debitele mari folosite. Reacția globală de depunere ce stă la baza obținerii acestor pelicule este:

$$GaCl(g) + \frac{1}{z} M_z(g) + \frac{1}{2} H_2(g) \longrightarrow GaM(s) + HCl(g) \tag{3.17}$$

unde M = As, P sau As + P, z = numărul de atomi M în molecula reactantă.

Calculele termodinamice s-au dovedit utile în studiul comportării diverselor sisteme de depunere a straturilor dielectrice de Si_3N_4, SiO_2, $Si_xO_yN_z$, Al_2O_3 etc.

Scanned with OKEN Scanner

Reacțiile chimice din vapori de depunere a Si_3N_4 în sistemele $SiH_4-NH_3-H_2$ și $SiCl_4-NH_3-H_2$ pot fi analizate termodinamic. În cazul reacției SiH_4 se stabilește existența unui cvasiechilibru, iar în cazul $SiCl_4$ există abateri de la echilibru datorită existenței unor intermediari chimici complecși.

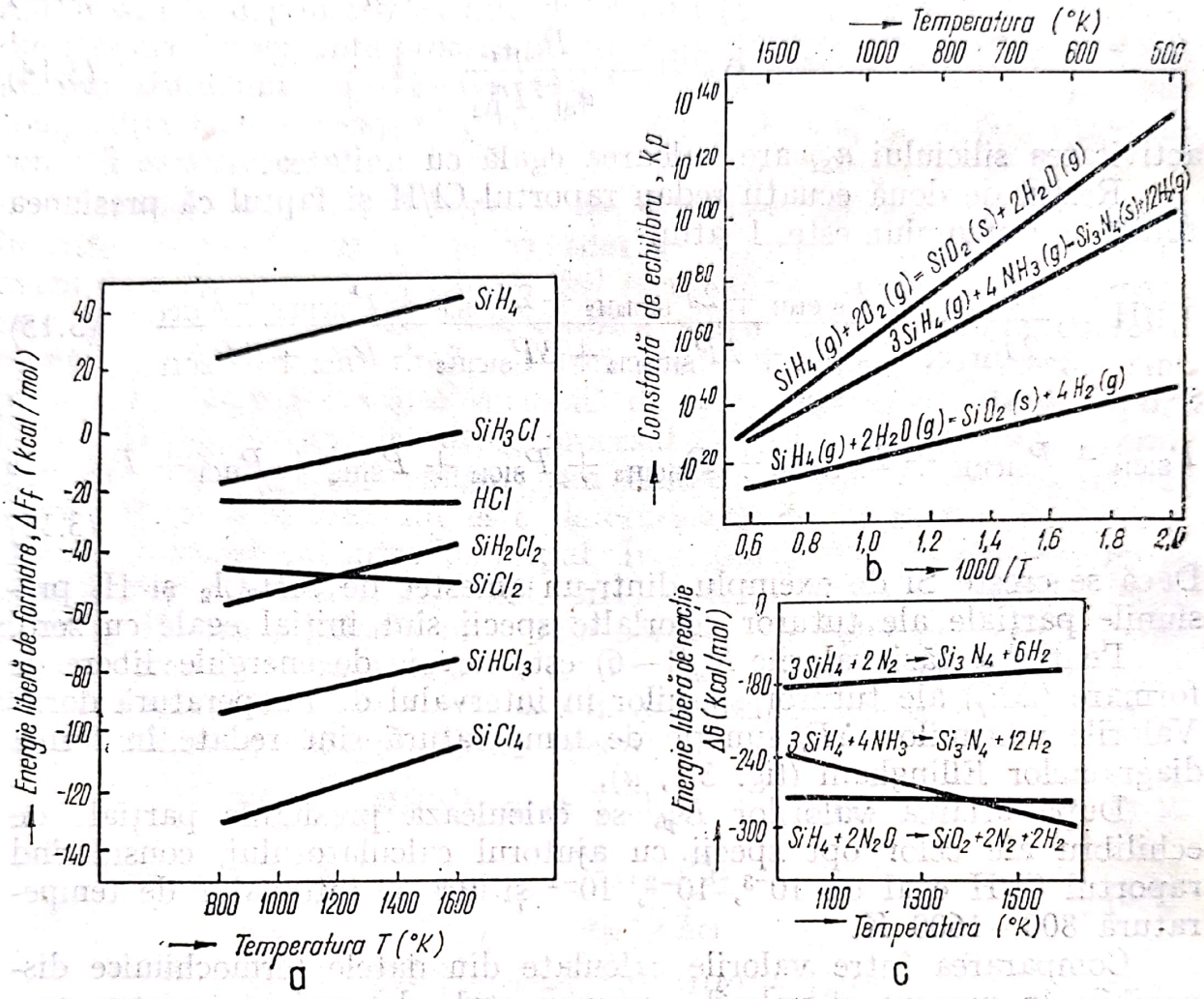


Fig. 3.1. Variația energiei libere de formare a speciilor gazoase SiH_4, SiH_3Cl, HCl, SiH_2Cl_2, $SiCl_2$, $SiHCl_3$ și $SiCl_4$ existente în sistemul Si—Cl—H în domeniul de temperatură 800—1 600 K(*a*).
Constantele de echilibru ale reacțiilor de oxidare, hidroliză și nitrurare ale silanului funcție de temperatură (*b*)
Dependența energiei libere de reacție ΔG de temperatură absolută, în sistemele de nitrurare și oxidare a silamului (*c*)

Obținerea straturilor de SiO_2 are loc pe baza următoarelor reacții globale de oxidare ale silanului cu oxigen sau apă:

$$SiH_4(g) + 2O_2(g) = SiO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad (3.18)$$

$$SiH_4(g) + 2H_2O(g) = SiO_2(s) + 4H_2(g) \qquad (3.19)$$

Constantele de echilibru ale acestor reacții calculate din date termochimice sînt prezentate în fig. 3.1, *b* pe domeniul de temperatură 500—1500 K. Se observă că în cazul reacției cu oxigen constantele de echilibru sînt mari, ceea ce arată că reacția este foarte favorabilă din punct de vedere termodinamic.

Straturile de oxinitrură de siliciu se obțin din reacțiile simultane de nitrurare ale SiH_4 cu NH_3, respectiv de oxidare ale SiH_4 cu O_2 și N_2O.

În primul caz reacțiile globale sînt:

$$3SiH_4(g) + 4NH_3(g) = Si_3N_4(s) + 12H_2(g) \quad (3.20)$$

$$SiH_4(g) + 2O_2(g) = SiO_2(s) + 2H_2O(g) \quad (3.21)$$

Constantele de echilibru ale acestor reacții în domeniul de temperatură 800—1 500 K sînt redate în fig. 3.1, *b*. În domeniul temperaturii de lucru 1 000—1 200 °K oxidarea SiH_4 este termochimic mai favorabilă decît nitrurarea silanului, prin urmare viteza reacției de oxidare va fi mai mare decît reacția de nitrurare. De aici rezultă necesitatea ca presiunea parțială a oxigenului în amestecul de reactanți să fie reglată convenabil în vederea preparării de filme de oxinitrură cu raportul O/N dorit.

În al doilea caz în afară de reacțiile principale:

$$SiH_4 + 2N_2O = SiO_2 + 2N_2 + 2H_2 \quad (3.22)$$

$$3SiH_4 + 4NH_3 = Si_3N_4 + 12H_2 \quad (3.23)$$

trebuie considerată și reacția:

$$3SiH_4 + 2N_2 = Si_3N_4 + 6H_2 \quad (3.24)$$

Energiile libere de reacție calculate conform ecuației $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ pentru cele trei ecuații funcție de temperatură (fig. 3.1, *c*) arată că sînt favorizate din punct de vedere termodinamic primele două ecuații deoarece au o valoare mai mare a energiei de reacție.

Calculele termodinamice s-au dovedit de mare utilitate în determinarea fazelor de echilibru care se pot forma în sistemele DCV de depunere a compușilor metalici. (TiB_2 etc.) și în optimizarea condițiilor de depunere.

Analiza termodinamică a sistemelor de depunere chimică din vapori a peliculelor supraconductoare (Nb_3Ga, Nb_3Ge etc.). obținute într-un sistem cu trei zone prin transportul Nb și Ga(Ge) cu HCl și reducerea clorurilor formate cu hidrogen, furnizează compozițiile în faza gazoasă și solidele prezente la echilibru, permițînd optimizarea proceselor de depunere.

Calculele termochimice efectuate asupra celor două sisteme principale de reacții de preparare a straturilor epitaxiale de granat de ytriu și fier (oxidarea sau hidroliza concomitentă a clorurilor de Y și de Fe transportate cu un curent de HCl) au permis reglarea condițiilor de sinteză, adică a concentrațiilor componentelor din faza gazoasă (YCl_3, $FeCl_2$, $O_2(H_2O)$, HCl), pentru obținerea compoziției stoichiometrice, $Y_3Fe_5O_{12}$.

Scanned with OKEN Scanner

4. Cinetica depunerilor chimice din vapori

4.1. Etapele reacțiilor eterogene de depunere chimică din vapori

În cazul depunerilor chimice din vapori care se desfășoară într-un reactor continuu tubular, peste substrat se trece un gaz purtător care conține speciile reactante. La suprafața substratului, elementele reactante suferă o serie de reacții chimice care conduc la formarea de produși. O parte din produșii de reacție se depun pe substrat, iar cealaltă parte revine în curentul de gaz. Etapele proceselor de depunere chimică din vapori sînt reprezentate în fig. 4.1. Pentru ca reacția să aibă loc, reactanții sînt transferați din curentul principal de gaze la suprafața substratului prin difuzie sau convecție și la atingerea suprafeței substratului reactanții sînt adsorbiți pe suprafață, apoi are loc reacția la care participă moleculele adsorbite, obținîndu-se substanța ce compune stratul subțire împreună cu produșii secundari de reacție. Cele șapte etape ale proceselor DCV au loc consecutiv, oricare etapă mai lentă decît celelalte va determina viteza globală a procesului. Această etapă se numește etapa determinantă a vitezei de depunere sau etapa lentă; totuși, în condițiile stării staționare, toate etapele vor avea loc cu aceeași viteză, deoarece decurg în serie. Din cele șapte etape, treptele *1*, *2*, *6* și *7* sînt etapele transportului de substanță, în cadrul cărora se introduc reactanți în zona de depunere și are loc îndepărtarea produșilor secundari. Treptele *2* și *6* reprezintă transferul speciilor între curentul de gaz principal și suprafața substratului. Aceste etape au loc prin procese fizice ca de pildă difuzia și convecția. Procesele de depunere, a căror viteză este limitată de aceste etape,

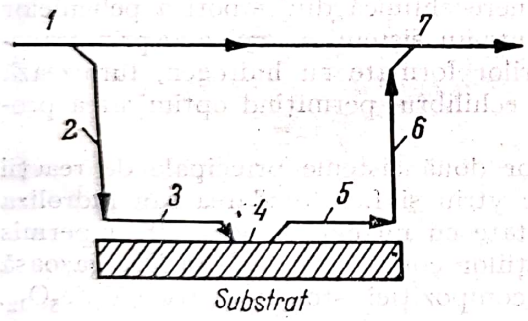


Fig. 4.1. Etapele depunerii straturilor subțiri din fază de vapori într-un sistem dinamic (deschis):

1 — transportul reactanților în zona de depunere: gaz purtător + reactanți; *2* — transferul reactanților la suprafața substratului; *3* — adsorbția reactanților; *4* — procese de suprafață; difuzia superficială, reacții de suprafață și încorporarea în rețea; *5* — desorbția produșilor de reacție; *6* — transferul produșilor de reacție la curentul principal de gaz; *7* — transportul produșilor în afara zonei de depunere: gaz purtător + reactanți nereacționați + produși de reacție.

sînt determinate de transportul de masă sau de difuzie. Etapele de adsorbție, reacțiile de suprafață și desorbție (treptele *3*, *4* și *5*) reprezintă reacțiile chimice care implică suprafața substratului sau au loc pe acesta. Procesele a căror viteză este limitată de una din aceste trepte sînt determinate chimic, cinetic sau de suprafață. În sfîrșit, este posibil ca vitezele de transfer între curentul de gaz de volum și substrat, precum și procesele de suprafață să aibă loc rapid, comparativ cu viteza intrării substanțelor în regiunea de depunere (treapta *1*). În acest caz, întregul curent de gaz are un timp de rezidență suficient în vecinătatea substratului pentru a intra în echilibru cu acesta. Se spune că procesul este determinat de viteza de introducere a reactanților. Ca și treptele *2* și *6*, și treapta *1* este un proces de transport de masă. Pentru a le distinge între ele, se spune că procesul de echilibru este controlat de transportul de masă de tipul întîi, în timp ce treptele de transfer (*2* și *6*) reprezintă transportul de masă de tipul doi (tabelul 4.1).

Tabelul 4.1.

Tipurile fundamentale de control al procesului de depunere a straturilor subțiri

Tip de control	Etapele care determină viteza procesului
Transport de masă- tip I Proces de echilibru determinat de viteza de alimentare cu reactanți	Viteza de alimentare cu reactanți a zonei de depunere
Transport de masă-tip II Proces determinat de transferul de masă (difuzie)	Transferul reactanților sau produșilor între curentul principal de gaz și suprafața substratului prin procese fizice cum ar fi difuzia sau convecția.
Cinetic Proces determinat de reacțiile chimice (de suprafață)	Adsorbția reactanților Desorbția produșilor Reacția de suprafață Încorporarea în poziții reticulare

4.2. Influența parametrilor experimentali asupra vitezei de depunere a straturilor subțiri

Cercetarea mecanismului depunerilor chimice din vapori implică identificarea regimului de lucru. Aceasta se face prin măsurarea experimentală a influenței diverșilor parametri experimentali asupra vitezei de depunere [45].

Studiul experimental al cineticii de depunere se efectuează prin izolarea a cîte unei singure variabile pentru cercetare. Astfel, pentru un studiu al influenței temperaturii de depunere asupra vitezei de depunere, toate celelalte variabile ca debitul de gaz, presiunile parțiale ale reactanților, orientarea substratului etc. trebuie menținute constante.

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de depunere. Procesele determinate cinetic decurg cu o viteză limitată de o reacție chimică. Adsorbția și desorbția sînt reacții chimice între suprafață și speciile din fază gazoasă. Astfel de reacții chimice implică o barieră energetică, energia de activare, care trebuie depășită de proces. Din aceste motive se spune că sînt procese activate. Vitezele pentru aceste procese cresc exponențial cu creșterea temperaturii și pot fi descrise de expresia $v \sim e^{\frac{-E}{RT}}$ unde v este viteza procesului activat, R este constanta gazelor, T este temperatura absolută și E este energia de activare a procesului. Energiile de activare pentru majoritatea proceselor de suprafață sînt aproape totdeauna mai mari de 10 kcal/mol, de obicei variind între 25 și 100 kcal/mol.

Procesele cu transfer de masă ca difuzia nu sînt deosebit de sensibile la variația temperaturii. Difuzia în fază gazoasă nu este un proces activat și de aceea depinde puțin de temperatură. Coeficienții de difuzie ai moleculelor sînt proporționali cu T^m unde $m = 1{,}5...2$. În cazul proceselor controlate de difuzie, dacă datele experimentale sînt reprezentate astfel încît să se obțină o energie de activare aparentă, valorile obținute sînt mai mici de $\sim$ 10 kcal/mol. De aici rezultă imediat că regimul de control cinetic poate fi deosebit de transportul de masă de tipul doi prin studierea sensibilității la temperatură a procesului.

Procesele a căror viteză este determinată de o stare de echilibru (transportul de masă de tipul întîi) variază cu temperatura în conformitate cu variația căldurii totale de reacție a procesului. Pe baza datelor termodinamice ale sistemului se poate calcula dependența de temperatură.

Să considerăm reacția în urma căreia se depune produsul C:

$$A(g) \rightleftharpoons C(s) + B(g) \qquad (4.1)$$

Expresia vitezei procesului depinde de presiunea parțială inițială a lui A(p_A^0) și de trei constante, constanta vitezei reacției directe (k_d), coeficientul de transfer de masă (k_g) și constanta de echilibru (K):

$$v = \frac{p_A^0}{\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_g}\left(1 + \frac{1}{K}\right)} = \frac{p_A^0}{\frac{1}{Ae^{-E/RT}} + \frac{1}{BT^{3/2}}\left(1 + \frac{1}{Ce^{-\Delta H/RT}}\right)}$$

unde A, B, C sînt constante, E — energia de activare Arrhenius, ΔH — căldura de reacție la presiunea constantă, T — temperatura absolută.

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația are următoarele cazuri limită:

1) Dacă $K \gg 1$ adică echilibrul reacției este deplasat spre dreapta și dacă procesul lent este reacția superficială, adică $k_d \ll k_g$ ecuația devine:

$$v = k_d \cdot p_A^0 = Ae^{-E/RT} \cdot p_A^0.$$

Aceasta este expresia vitezei de reacție de ordinul 1 și reprezintă determinarea cinetică (procesul de suprafață lent).

2) Dacă procesul lent este difuzia lui A la suprafață adică $k_d \gg k_g$ ecuația devine:

$$v = k_g p_A^0 = BT^{3/2} p_A^0$$

Aceasta este expresia vitezei de depunere în cazul transportului de masă pur (de tipul II), reacția de suprafață decurgînd rapid. Deoarece expresia este similară cu cea anterioară, rezultă că nu se poate deosebi determinarea difuzională de cea cinetică din dependența vitezei de presiunea parțială, deoarece ambele procese prezintă o dependență de ordinul I funcție de p_A^0.

Debitul total de gaz. Există două procedee generale de modificare a dinamicii gazelor pentru a determina tipul de control al vitezei. Într-un caz toate debitele de gaze cresc proporțional astfel încît crește nu numai debitul total ce trece deasupra substratului, ci și viteza de introducere a masei totale. Pentru celălalt caz, în regiunea substratului este crescută numai viteza curgerii gazelor, în timp ce viteza de alimentare masică totală este menținută constantă. Prima variantă se realizează utilizînd un diametru fix al tubului reactor cu un debit total variabil, iar a doua se obține prin varierea diametrului reactorului la un debit total constant.

Vitezele de depunere limitate cinetic trebuie să fie independente de debitul de gaz în regiunea de depunere. Într-adevăr, dacă procesul de suprafață este suficient de lent comparativ cu procesul de transport, presiunea parțială a reactanților la suprafața substratului va fi identică cu cea din curentul principal de gaz. Aceasta datorită faptului că procesele de suprafață care consumă reactanți sînt atît de lente, încît procesele de transport pot menține alimentarea cu reactanți. Dacă procesul este limitat de oricare din procesele de transport de masă, viteza depinde de variațiile de debit. Astfel, creșterea vitezei gazelor tinde să conducă la o amestecare mai bună și scade grosimea stratului staginant (sau limită), ceea ce are drept rezultat creșterea vitezei procesului determinat difuzional. Procesele de echilibru (transportul de masă de tipul I) trebuie să depindă de orice modificare care conduce la o variație a vitezei de alimentare cu masă totală. În acest caz, toți reactanții care intră în regiunea de depunere au un timp de rezidență suficient pentru a intra în echilibru cu suprafața substratului. Deoarece viteza de depunere este măsurată de cantitatea totală de depunere

Scanned with OKEN Scanner

formată într-un interval de timp dat, creșterea alimentării cu masă totală în regiunea de depunere în intervalul de timp trebuie să conducă la o depunere mai mare și prin urmare să crească viteza măsurată.

Fiecare din regimurile limitante de viteză pot fi implicate în proces, dacă viteza medie lineară a curentului de gaz (definită drept debitul total împărțit la secțiunea transversală a reactorului) crește de la valori foarte mici la valori foarte mari. La debite sau viteze foarte mici, curentul de gaz are un timp suficient de rezidență pentru a intra în echilibru cu suprafața substratului. Viteza crește linear cu debitul total în această regiune. Presiunea parțială în toată regiunea de depunere este egală cu valoarea de echilibru. În regiunea limitată de viteza de alimentare se atinge eficiența de reacție maximă posibilă. Dacă se crește în continuare debitul de gaz, se va atinge o viteză la care întregul curent de gaz nu mai are timp de rezidență suficient pentru a intra în echilibru complet. Atunci o porțiune din reactantul inițial va trece nereacționat și eficiența procesului scade. Procesul este limitat acum de transportul de masă de tipul al doilea. Se consideră că procesul determinant de viteză este difuzia din curentul de gaz principal pînă la suprafața substratului. În această regiune viteza crește cu creșterea debitului total de gaz, dar neliniar.

Pe măsura creșterii debitului în regiunea difuzională viteza continuă să crească în timp ce eficiența continuă să scadă. În sfîrșit, se atinge un punct în care viteza devine independentă de debitul total de gaz și procesul este controlat cinetic. Deoarece vitezele proceselor de suprafață depind de presiunile parțiale ale reactanților și deoarece în această regiune aceste valori rămîn constante și egale cu valorile de intrare, viteza devine independentă de debitul total de gaz.

În cazul creșterii vitezei de depunere cu creșterea debitului total, va exista unul din cele două tipuri de regimuri de control de transport de masă, difuzia sau alimentarea cu masă. O metodă de a le deosebi între ele constă în varierea vitezei debitului de gaz fără a modifica alimentarea masică totală. În acest scop se va modifica cu ajutorul unor manșoane diametrul tubului în regiunea substratului, menținînd debitul total constant, viteza debitului crescînd pe măsura micșorării diametrului. Dacă procesul este determinat de alimentarea cu masă, viteza de depunere nu se va modifica, dar pentru un proces difuzional viteza va trebui să crească.

Alți parametri. Atît în regimul cinetic cît și în cel difuzional, dependența vitezei de depunere de presiunile parțiale ale reactanților va fi de ordinul întîi.

Dependența vitezei de creștere de orientarea cistalografică a substratului constituie un criteriu de stabilire a determinării cinetice a procesului. Într-adevăr procesele de suprafață, adsorbția, desorbția sau reacția de suprafață implică chimic suprafața sau au loc pe aceasta. Dacă se modifică orientarea cristalografică a substratului cristalin, pe suprafață se vor expune diferite aranjamente și densități atomice, care vor modifica viteza proceselor de depunere. Un exemplu îl constituie Ga As a cărui suprafață se poate termina într-un strat de atomi de Ga sau de As în primul caz viteza de depunere a

Scanned with OKEN Scanner

straturilor de GaAs este mult mai mare. În cazul proceselor limitate de transportul de masă, adică de fenomenele ce au loc în faza gazoasă în afara substratului, vitezele vor fi insensibile la orientarea substratului.

Orientarea geometrică a substratului este un alt parametru de care depinde viteza de depunere a straturilor subțiri într-un sistem DCV. Procesele de transport de masă conduc la straturi subțiri cu variații de grosime importante. Aceasta rezultă din dependența vitezei de dinamica curgerii. Straturile stagnante sau limită nu sînt în general formate complet lîngă marginea frontală a unei plachete. Înclinarea plachetelor în reactor va avea un efect pronunțat asupra vitezei pentru procesele controlate difuzional, datorită influenței dinamicii curgerii în vecinătatea plachetei. În principiu, procesele limitate cinetic trebuie să fie independente de orientarea geometrică a suprafeței substratului. Criteriul independenței vitezei de orientarea geometrică a substratului este corect, cu condiția asigurării constanței distribuției temperaturii pe plachetă. Altfel variația vitezei va fi datorită proceselor activate. Uneori vitezele de depunere sînt mai mari în regiunea marginii plachetei. Aceasta poate fi o dovadă a procesului determinat difuzional, deoarece dinamica curgerii la marginea unei plachete este diferită de cea din regiunea centrală. Totuși efectul poate apărea și în cazul determinării cinetice, ca rezultat al variației vitezei cu orientarea cristalografică. În condițiile eliminării efectelor cristalografice și de temperatură, variația vitezei cu poziția plachetei indică o determinare difuzională. Există însă o anumită poziție a plachetei, pentru care depunerea va fi uniformă pe întreaga plachetă.

Aria suprafeței influențează, de asemenea, viteza de depunere. Pentru un proces cinetic catalizat de suprafață, constanta de viteză globală este funcție de aria reală a suprafeței. Totuși pentru un proces limitat difuzional, coeficientul de transfer de masă se aplică numai la aria geometrică sau aparentă a suprafeței. Procesele determinate cinetic vor depinde de gradul de asperități al suprafeței. Astfel viteza va crește după o corodare cu gaz ce conduce la o suprafață cu asperități a plachetei în cazul proceselor cinetice, datorită creșterii ariei reale a suprafeței.

Influența diverșilor parametri experimentali asupra vitezei de depunere pentru fiecare tip de mecanism este reprezentată în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2.

Influența parametrilor experimentali asupra vitezei de depunere (v_d) pentru cele trei tipuri fundamentale de control

Parametru experimental	Proces determinat de echilibru	Proces determinat de difuzie	Proces determinat de cinetica reacției de suprafață
Temperatura de depunere	Dependență dată de relații termodinamice	Dependență datorită modificărilor gradientului de concentrație	v_d crește exponențial cu creșterea temperaturii substratului.
Debitul total (diametrul tubului de reacție și presiunea parțială a reactantului constante)	v_d crește cu debitul total datorită creșterii vitezei de alimentare masică totală	v_d crește cu debitul total	Independență
Viteza curentului de gaz (viteza de alimentare masică și presiunea parțială constante)	Independență	v_d crește cu creșterea vitezei curentului de gaz	Independență

Tabelul 4.2. (continuare)

Parametru experimental	Proces determinat de echilibru	Proces detrminat de difuzie	Proces deteiminat de cinetica reacției de suprafață
Orientare cristalografică	Independența	Independența	Independența
Orientare geometrică a substratului în reactor	Independența	Independența	Independența
Aria suprafeței substratului	Independență	Dependența de aria geometrică (aparentă) a suprafeței	Dependență de aria reală a suprafeței

4.3. Mecanismul proceselor de depunere chimică din vapori

4.3.1. Procese determinate de echilibrul de reacție

Majoritatea proceselor de depuneri chimice din vapori nu sînt controlate de echilibru. Deși condițiile apropiate de echilibru conduc la o eficiență maximă, vitezele de depunere globale sînt mici, nepractice. Cu toate acestea, o analiză termodinamică a tuturor sistemelor presupunînd că acestea lucrează la echilibru, va furniza date îndeosebi cu privire la constituenții prezenți și la depunerea maximă posibilă. În cazul unor procese simple care implică numai o reacție este suficient calculul constantei de echilibru funcție de temperatură. Dar majoritatea sistemelor implică mai multe specii stabile și calculul este mai complex. Cea mai simplă metodă de evaluare termodinamică a unui sistem de transport constă în folosirea curbelor enegie liberă standard funcție de temperatură, așa numitele diagrame Ellingham. O tratare cantitativă va conduce la obținerea vitezelor de depunere maxime așteptate precum și a valorilor presiunii parțiale de echilibru ale tuturor constituenților.

O metodă de abordare a problemei implică rezolvarea numerică a unui set de ecuații ce cuprind presiunile parțiale ale fiecărui constituent și constantele de echilibru la temperaturile respective. O altă abordare constă în folosirea metodei energiei libere minime a sistemului. În urma calculelor efectuate cu un calculator, rezultă cantitatea de depunere posibilă și presiunile parțiale ale tuturor constituenților gazoși la echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.2. Procese determinate de difuzie

Toate metodele utilizate pentru descrierea proceselor a căror viteză este determinată de transportul de masă de tipul doi (difuzie), consideră transferul de reactanți sau produși datorită unui gradient de concentrație printr-un proces de transport de masă care poate fi difuzie moleculară, turbulentă sau convectivă. În cazul difuziei moleculare, viteza procesului v este determinată de viteza de transport, fiind exprimată de relația:

$$v = k'_g (X_i^0 - X_i^x) = \frac{k'_g}{p} (p_i^0 - p_i^x) = k_g(p_i^0 - p_i^x) = k_g(p_i^0 - p_i^e) \quad (4.5)$$

unde X_i^0 și X_i^x (p_i^0 și p_i^x) sînt fracțiile molare (presiunile parțiale) ale speciei i în punctul inițial și final al procesului de transport, k'_g (sau k_g) este constanta denumită coeficient de transfer de masă, p_i^e este presiunea parțială de echilibru a speciei i la suprafață ($p_i^e = p_i^x$). În multe procese favorizate din punct de vedere termodinamic, presiunea parțială de echilibru a reactanților este egală cu zero, astfel că viteza devine direct proporțională cu presiunea parțială de intrare a reactantului și decurge conform unei cinetici de ordinul I.

4.3.3. Procese determinate de cinetica reacției eterogene de depunere

O reacție de depunere eterogenă $a\,A(g) + b\,B(g) = c\,C(s) + d\,D(g)$, poate fi descrisă fie de mecanismul Langmuir-Hinshelwood (care presupune că reacția are loc între moleculele A și B adsorbite pe suprafețe învecinate) sau printr-un mecanism Rideal-Eley (care presupune că reacția are loc între molecula A adsorbită și o moleculă B din faza gazoasă).

În cazul mecanismului Langmuir-Hinshelwood viteza de reacția v depinde de gradul de acoperire al ambilor reactanți:

$$v = k\theta_A\theta_B \quad (4.6)$$

În cazul mecanismului Rideal-Eley, deoarece numai un reactant este adsorbit, viteza de reacție este dată de expresia:

$$v = k\theta_A P_A \quad (4.7)$$

care arată că viteza de reacție crește cu presiunea parțială a componentului A pînă ce centrii superficiali sînt acoperiți cu molecule A.

Dacă presiunea reactantului B este menținută constantă, cele două posibilități de reacție diferă esențial în ceea ce privește dependența vitezei de reacție de presiunea parțială (sau concentrația) reactantului A. Pentru mecanismul Langmuir-Hinshelwood, pe măsură ce

presiunea parțială p_A crește, viteza de reacție atinge un maximum și apoi descrește datorită înlocuirii componentului A cu B. Pentru mecanismul Rideal-Eley viteza de reacție va crește pînă ce se atinge saturația.

Ordinul de reacție în cazul aceluiași tip general de reacție poate fi determinat pornind de la expresia vitezei de reacție:

$$-\mathrm{d}C/\mathrm{d}t = kC_A^m C_B^n \tag{4.8}$$

unde m și n reprezintă ordinele de reacție corespunzătoare substanțelor inițiale A și B. Semnul negativ arată că substanțele inițiale se consumă.

Logaritmarea expresiei vitezei conduce la:

$$-\log\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}\right) = \log\, k + m\, \log\, C_A + n\, \log C_B \tag{4.9}$$

Dacă se variază concentrația C_A în timp ce concentrația C_B este menținută constantă, atunci ordinul de reacție m poate fi obținut din panta dreptei trasate reprezentînd $\log \mathrm{d}C/\mathrm{d}t$ funcție de $\log C_A$. Ordinul de reacție n poate fi calculat în același mod variind concentrația C_B și menținînd constantă concentrația C_A. Suma $m + n$ reprezintă ordinul total de reacție.

O metodă de determinare a cineticii reacțiilor de depunere eterogenă presupune că condițiile referitoare la cinetica omogenă pot fi aplicate la reacțiile omogene care au loc într-un reactor continuu tubular dacă în loc de timpul de reacție se consideră timpul de rezidență al gazelor reactante pe susceptor. Astfel pentru o reacție de ordinul I există următoarea relație între concentrație, timp și temperatură (viteza reacției chimice este definită drept raportul dintre variația concentrației reactantului sau produsului și intervalul de timp în care are loc măsurătoarea):

$$\frac{-\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = kC \tag{4.10}$$

unde $k = A\, \exp\, (-E/RT)$ (4.11)

Soluția acestei ecuații diferențiale conduce la o expresie care corelează concentrația reactantului, temperatura gazului și energia de activare:

$$1\mathrm{n}\,[t^{-1}\, 1\mathrm{n}\,(C_0/C)] = -E/RT + 1\mathrm{n}\, A \tag{4.12}$$

unde C_0 este concentrația inițială a reactantului, C — concentrația reactantului la ieșire din reactor, t — timpul de rezidență, E — energia aparentă de activare, A — factorul preexponențial, T — temperatura gazului și K — constanta de viteză. Reprezentarea $1\mathrm{n}[t^{-1}\, 1\mathrm{n}\,(C_0/C)]$ funcție de $1/T$ dă naștere la o linie dreaptă (care arată că reacția este monomoleculară) din panta căreia se calculează energia de activare.

Scanned with OKEN Scanner

Timpul de rezidență este dat de expresia:

$$t = L/V_m \tag{4.13}$$

unde $V_m = D/S$, t — timpul de reacție (timpul de rezidență pe susceptor, L — lungimea susceptorului încălzit care există într-un reactor tubular continuu, V_m — viteza de circulație a gazelor, D — debitul total de gaz, S — secțiunea transversală a reactorului tubular.

Cinetica depunerii straturilor subțiri se poate determina direct prin măsurarea grosimii depunerii în timpul sau la sfîrșitul procesului, viteza de depunere fiind dată de relația:

$$v_d = h/t \tag{4.14}$$

unde h este grosimea stratului, t — timpul de depunere.

În cazul reacțiilor în care unul din cei doi reactanți (reactantul secundar) este în exces mare (de exemplu reacțiile de oxidare sau nitrurare ale silanului etc.) viteza de reacție va fi funcție numai de reactantul principal și nu de ambele concentrații. Luînd în considerație faptul că reacția eterogenă este de ordinul I față de reactantul principal, constanta de viteză (viteza pentru o concentrație de reactant egală cu unitatea), este dată de ecuația Arrhenius:

$$k = v_d / X^\circ = A \exp(-E/RT) \tag{4.15}$$

unde k este constanta de viteză, X° este fracția molară a reactantului în amestecul de gaze.

Conform acestei ecuații, reprezentarea log k funcție de $1/T$ va fi lineară; energia de activare poate fi calculată din pantă, iar factorul preexponențial se obține din ordonata la origine. Prin urmare ecuația cinetică este:

$$v_d = A \exp(-E/RT) X^\circ \tag{4.16}$$

4.4. Metode de măsurare continuă a vitezei de depunere

Cea mai simplă metodă de măsurare a vitezei de depunere a straturilor subțiri constă în realizarea depunerii o anumită perioadă de timp și obținerea vitezei prin împărțirea grosimii stratului subțire la timpul de depunere. La început este necesară determinarea dependenței vitezei de depunere de timpul de depunere. O determinare adecvată constă în efectuarea unei serii de depuneri pentru diferite durate de depuneri în vederea determinării vitezei stării staționare. Totuși metoda este de durată, relativ imprecisă, nu permite obținerea de date relativ la viteza inițială. De aceea cea mai adecvată metodă de rezolvare a problemei constă în măsurarea vitezei de depunere, continuu, în timpul depunerii stratului. S-au propus două metode de măsurare continuă a grosimii și vitezei de depunere a straturilor subțiri: metoda optică și metoda gravimetrică.

Scanned with OKEN Scanner

4.4.1. Metoda optică

Metoda de determinare a grosimii straturilor subțiri din date de interferență, permite studierea *în situ* a acestora, fiind deosebit de recomandabilă pentru studii cinetice. Procedeul se bazează pe interferența radiațiilor infraroșii (sau vizibile) emise de suport prin stratul subțire a cărui grosime variază în timp. Intensitatea radiației emise prezintă astfel maxime și minime la distanțe determinate de lungimea de undă a radiației emise de suport și de indicele de refracție al stratului depus. Datorită absorbției radiației emise prin stratul depus, amplitudinea oscilațiilor intensității radiației emise scade cu creșterea grosimii. Distanța dintre două maxime sau minime succesive nu depinde de temperatură, de natura suportului și de grosimea stratului depus. Cunoscînd această distanță și numărînd ciclurile complete, se poate evalua deci grosimea stratului depus. Înregistrînd concomitent timpul de depunere, se poate evalua viteza de depunere a stratului subțire. În fig. 4.2 se prezintă schema montajului de supraveghere a depunerilor cu ajutorul pirometrului *IR*, împreună cu schema fenomenului de interferență a radiațiilor infraroșii emise de suport în cazul siliciului neacoperit, siliciului acoperit cu un singur strat și a siliciului acoperit cu un strat dublu. Curbele semnal de ieșire a pirometrului-timp, calibrate prin măsurarea grosimii stratului subțire prin altă metodă (de exemplu metoda profilometrului) date în fig. 4.2, *b* permit studiul proceselor de depunere chimică funcție de parametrii de depunere. Metoda bazată pe interferența radiațiilor IR emise de substrat este aplicabilă dacă temperatura substratului este $>600°C$, stratul subțire are un indice de refracție diferit de al substratului și un coeficient de absorbție relativ mic, nu au loc reacții secundare cu formare de produși absorbanți ai radiației IR. Metoda s-a aplicat la studiul depunerilor straturilor subțiri de Si_3N_4, SiO_2 și siliciu policristalin pe substraturi de siliciu curat sau acoperit cu o peliculă simplă sau dublă (fig. 4.2, *c*). În cazul depunerilor de Si_3N_4, din sistemul $SiH_4—NH_3$ curba semnal de ieșire a pirometrului-timp prezintă extreme la următoarele grosimi ale stratului: 0,28 μm; 0,46 μm; 0,62 μm; 0,80 μm etc. Un ciclu complet al curbei de interferență (considerat între două minime sau maxime succesive), corespunde la o grosime de 0,34 μm. Depunerile de SiO_2 din SiH_4 și CO_2 (sau $SiH_4—N_2O$, $SiH_4—O_2$) prezintă extreme la valorile grosimii stratului egale cu 0,5 μm; 1 μm; 1,5 μm etc., un ciclu al curbei de interferență corespunzînd unei grosimi de 1 μm. Depunerile de Si policristalin (din SiH_4 sau SiH_2Cl_2) conduc la curbe de interferență cu următoarele extreme: 0,17 μm; 0,39 μm; 0,55 μm; 0,73 μm; 0,90 μm; 1,07 μm; 1,24 μm și 1,41 μm, un ciclu al curbei corespunzînd unei grosimi de 0,34 μm [46—48].

Scanned with OKEN Scanner

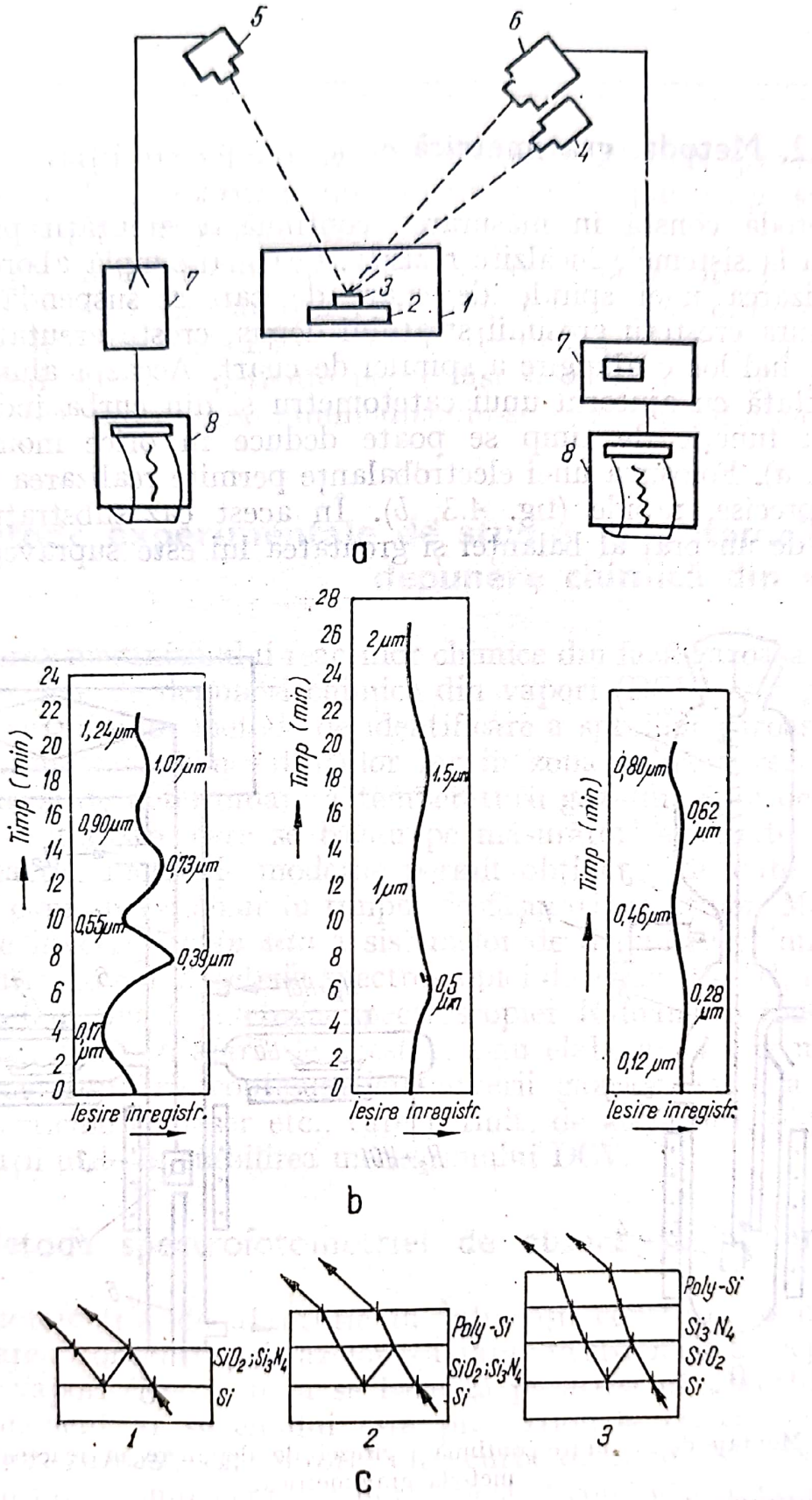


Fig. 4.2. Metoda optică bazată pe interferența radiațiilor infraroșii sau vizibile de măsurare continuă a vitezei de depunere într-un reactor DCV:

a — montaj: *1* — reactor de cuarț; *2* — piedestalul plachetelor de Si; *3* — plachete de Si; *4* — laser; *5* — detectorul radiației laser; *6* — detector IR; *7*—amplificatoare; *8* — înregistratoare cu bandă; *b* — curbe de interferență IR obținute la creșterea filmelor de Si_3N_4, SiO_2 și Si policristalin pe substrate de Si; *c* — schema fenomenului de interferență a radiațiilor emise de substrat datorită prezenței peliculelor simple, duble sau triple.

4.4.2. Metoda gravimetrică

Metoda constă în măsurarea continuă a greutății probei, fiind limitată la sistemele încălzite rezistiv. Cea mai simplă abordare constă în utilizarea unei spirale de cuarț de care se suspendă substratul. Pe măsura creșterii grosimii stratului depus, crește greutatea substratului, avînd loc o alungire a spiralei de cuarț. Această alungire poate-fi detectată cu ajutorul unui catetometru și din curba indicație catetometru funcție de timp se poate deduce în orice moment viteza (fig. 43, *a*). Folosirea unei electrobalanțe permite realizarea unor măsurători precise, rapide (fig. 4.3, *b*). În acest caz substratul este suspendat de un braț al balanței și greutatea lui este supravegheată con-

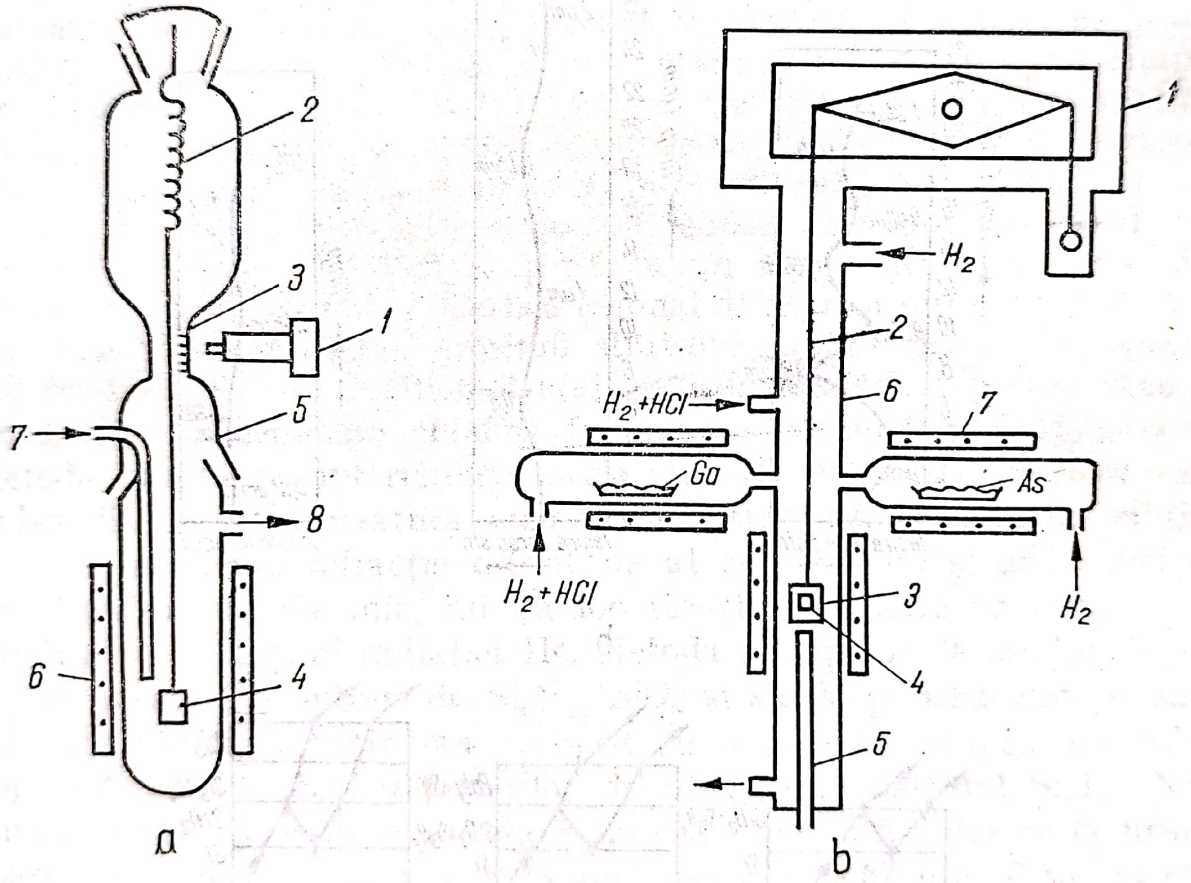


Fig. 4.3. Montaje de măsurare continuă a vitezei de depunere în reactoare DCV prin metoda gravimetrică:

a — cu catetometru: *1* — catetometru; *2* — microarc; *3* — repere gradate; *4* — substrat (Si) cu depunere (Si_3N_4); *5* — reactor vertical din cuarț; *6* — cuptor rezistiv; *7* — intrare gaze reacție (SiH_4 + NH_3); *8* — ieșire gaze reziduale; *b* — cu electrobalanță; *1* — electrobalanță; *2* — fir de cuarț; *3* — suport; *4* — placheta substrat (GaAs) 7 depunere de straturi subțiri de GaAs; *5* — locașul termocuplului; *6* — tubul de reacție din cuarț; *7* — cuptor cu rezistență.

tinuu. Cu ajutorul unui montaj electronic este posibilă diferențierea greutății cu timpul, obținîndu-se o măsurare continuă și a vitezei de depunere. Astfel se poate determina viteza stării staționare. Metoda este

Scanned with OKEN Scanner

sensibilă la variații ale vitezei de 30—50 Å/min. Metoda gravimetrică prezintă dezavantajul apariției unor erori în cazul depunerii pe suportul substratului sau pe suspensie [49].

Avantajele metodelor de determinare continuă a vitezei constau în posibilitatea sesizării variațiilor de viteză în cursul procesului, în posibilitatea distingerii stadiilor inițiale ale depunerii, în posibilitatea efectuării unui set de experiențe pe același substrat fără întreruperea și apoi reluarea procesului, minimalizîndu-se efectele variabilelor de depunere.

4.5. Metode experimentale de studiu al sistemelor de depunere chimică din vapori

Înțelegerea mecanismului reacțiilor chimice din fază gazoasă importante în procesele de depuneri chimice din vapori (DCV) este posibilă datorită elaborării unor metode de identificare a speciilor gazoase reactante, de măsurare a concentrațiilor lor în zona caldă a reactorului DCV, precum și de determinare a temperaturii gazului. Spre deosebire de metodele anterioare care se bazau pe măsurători efectuate înainte sau după reacție, metodele moderne permit obținerea de date asupra fenomenelor care au loc chiar în timpul desfășurării reacțiilor. Metodele principale de investigare *in situ* a sistemelor de depunere chimică din vapori sînt următoarele: metoda spectroscopiei de absorbție IR, metoda spectrometriei de masă, metoda spectroscopiei Raman, metoda analizei cromatografice. În afară de acestea, s-au elaborat și alte metode, ca metoda determinării configurației curgerii gazelor, metoda monitorului de particule cu laser etc., care permit, de asemenea, obținerea unor informații utile în stabilirea mecanismului DCV.

4.5.1. Metoda spectrofotometriei de absorbție în infraroșii

Spectrofotometria de absorbție în infraroșii constituie o metodă de determinare a concentrației gazelor reactante în sistemele de depunere chimică din vapori [50]. Metoda se bazează pe aceea că absorbția IR a unui component al sistemului este proporțională cu concentrația acestuia în faza gazoasă. Cu ajutorul unei curbe de etalonare, absorbție IR — concentrație component obținută folosind concentrații cunoscute din componentul respectiv, datele de absorbție se pot utiliza la determinarea concentrației necunoscute a componentului în faza gazoasă. Spectrofotometria de absorbție în IR se poate utiliza în studiul sistemelor DCV în două variante. O variantă o constituie spectrofotometria IR a reactanților extrași din reactor cu ajutorul unui tub de cuarț fin care nu perturbă reacțiile (fig. 4.4, *a*). Cealaltă variantă constă în analiza spectrofotometrică directă a reactanților calzi din reactor

(fig. 4.4, *b*). Concentrațiile reactanților inițiali ale speciilor intermediare de reacție, precum și ale produșilor finali aflați în stare gazoasă, pot fi determinate în funcție de variația diverșilor parametri ai procesului de depunere (timp, temperatură, concentrații inițiale de reactanți, debit de gaz de diluare etc.) pe baza maximelor de absorbție corespunzătoare. Metoda spectrofotometriei IR s-a aplicat cu succes în studiul cineticii de depunere eterogenă a numeroase straturi subțiri ca de exemplu Si, SiO_2 etc., în sistemele $SiCl_4$—H_2, respectiv SiH_4—O_2—N_2, SiH_4—N_2O—N_2, SiH_4—CO_2—N_2, SiH_4—O_2—PH_3.

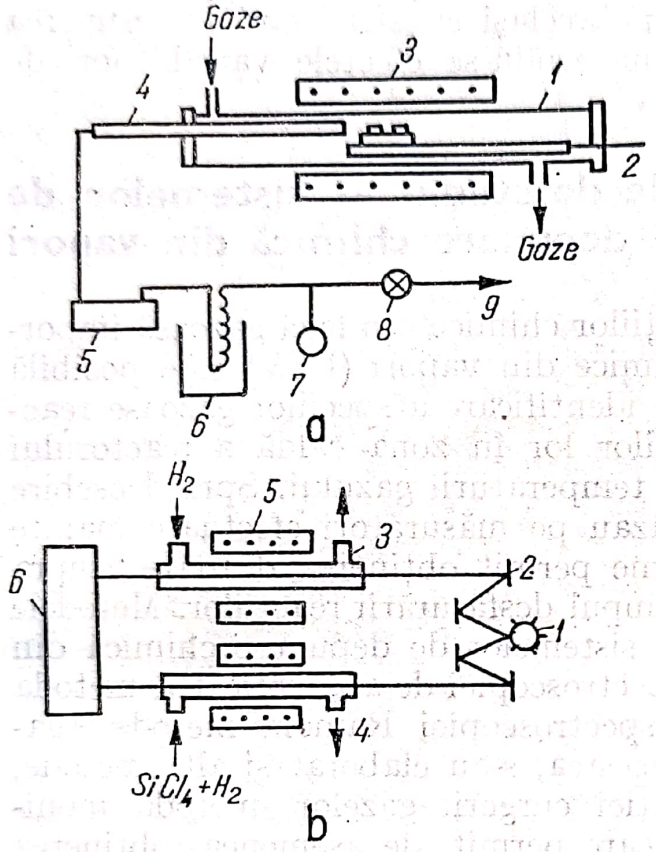


Fig. 4.4. Scheme ale sistemelor DCV în care se folosește spectroscopia de absorbție în infraroșii:

a — montaj experimental pentru analiza probelor de gaze reactante extrase din curentul principal de gaze: *1* — reactor din cuarț cu plachete; *2* — termocuplu; *3* — cuptor încălzit rezistiv; *4* — capilar de extras probe; *5* — celulă de gaz; *6* — capcană cu azot lichid; *7* — manometru; *8* — valvă ac de reglare a vitezei de luat probe; *9* — evacuare probe de gaz; *b* — montaj pentru analiză directă a reactanților din reactor: *1* — sursă IR; *2* — oglinzi; *3* — celulă de comparație; *4* — celulă de măsură; *5* — încălzire rezistivă; *6* — analizor IR.

4.5.2. Metoda cromatografiei de gaze

Cercetarea compoziției în fază gazoasă a unui sistem DCV se poate efectua și prin metoda cromatografiei de gaze. Această metodă se utilizează în două variante principale. O variantă presupune determinarea concentrației uneia sau mai multor specii din faza gazoasă înainte de intrare și în special după ieșirea din reactorul de depunere. Cealaltă variantă constă în determinarea concentrației speciilor reactante *in situ*, adică chiar în zona caldă de deasupra substraturilor. Aceasta se realizează prin utilizarea unei sonde având forma unei duze fine cu care se extrag probe de specii stabile, din faza gazoasă. Studiul dependenței de temperatură a descompunerii în fază gazoasă a silanului în sistemul SiH_4—H_2 (obținerea straturilor de siliciu epitaxial) a fost realizat cu ajutorul unui detector de conductibilitate termică [51], deoarece este necesară determinarea doar a unei singure specii, anume SiH_4 (fig. 4.5).

Identificarea calitativă și cantitativă a diverșilor produși gazoși apăruți în procesul de obținere a siliciului monocristalin din sistemul $SiCl_4$—H_2 se poate efectua prin metoda cromatografiei de gaze pe baza

Scanned with OKEN Scanner

diferenței dintre timpii de eluție ai compușilor respectivi din coloana cromatografică.

Cercetarea experimentală a fazei gazoase în reacția de depunere chimică din vapori dintre silan și amoniac, ce conduce la formarea

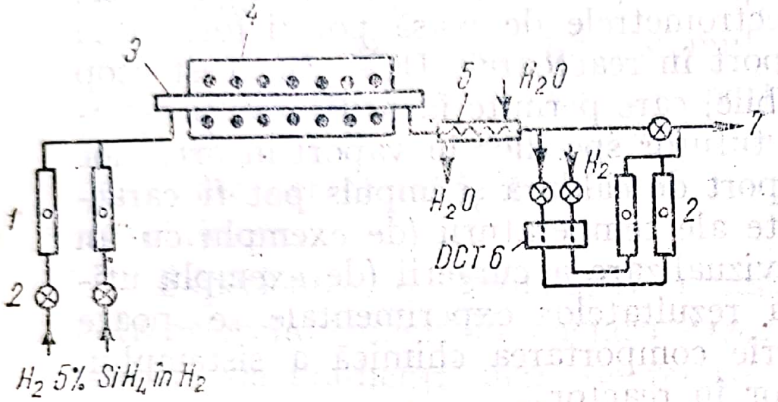


Fig. 4.5. Instalația pentru studiul cineticii reacțiilor DCV în fază gazoasă prin metoda detectorului de conductibilitate termică (de exemplu descompunerea SiH_4):

1 — valve; *2* — rotametre; *3* — tub de reacție din cuarț; *4* — cuptor încălzit cu rezistență; *5* — răcitor gaze reziduale; *6* — detector de conductibilitate termică (DCT); *7* — evacuare gaze reziduale.

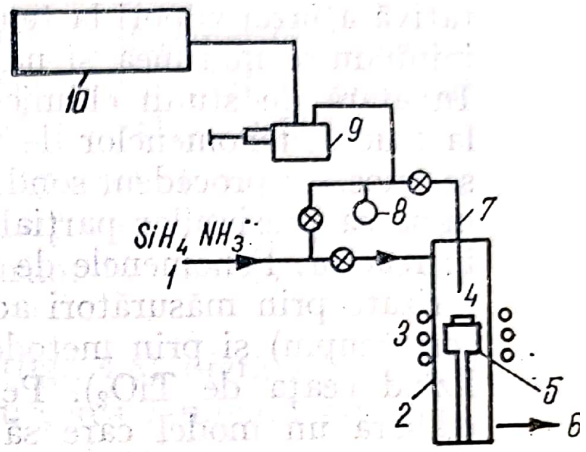


Fig. 4.6. Schema de utilizare a metodei analizei cromatografice *in situ* a fazei gazoase utilizînd o duză conică de extracție a probelor:

1 — gaze reactante; *2* — reactor vertical încălzit inductiv; *3* — bobină r.f.; *4* — plachetă; *5* — piedestal; *6* — evacuare gaze; *7* — sondă conică din cuarț; *8* — manometru; *9* — dispozitiv de transfer a probelor de la sondă la analizorul cromatografic; *10* — cromatograf.

straturilor de Si_3N_4 s-a efectuat utilizînd o metodă care implică analiza profilelor de concentrații și de temperatură (fig. 4.6). Cu ajutorul unei duze extrem de fine se extrag speciile stabile din faza gazoasă, care sînt introduse ulterior într-un analizor cromatografic. Profilele de temperatură se pot trasa utilizînd un termocuplu protejat de un capilar de cuarț. Metoda a permis localizarea poziției din faza gazoasă în raport cu substratul unde începe condensarea fazei solide odată cu consumarea reactanților din faza gazoasă. Astfel, se obține încă o dovadă a contribuției relative pe care o aduc reacțiile în fază gazoasă alături de reacțiile de la suprafața substratului, în procesul de depunere [52].

4.5.3. Metoda spectrometriei de masă

Cuplarea unui spectrometru de masă (a spectrometrului de masă cu timp de zbor, a spectrometrului de masă cvadrupolar etc.) la un reactor DCV, constituie o metodă de studiu atît a proceselor chimice din sistem, cît și a fenomenelor de transport [53—55]. Într-adevăr, procesele chimice din sistemele DCV determină tipul reacțiilor și gradul de avansare al acestora în reactor, iar fenomenele de transport determină distribuția temperaturii (transportul căldurii), distribuția con-

centrației (transportul masei) și mișcarea gazului (transportul impulsului) în reactor. Depunerile chimice din vapori de straturi subțiri trebuie efectuate cu o viteză și uniformitate adecvate, care depind tocmai de procesele chimice și fenomenele de transport din reactor. Prin metoda spectrometriei de masă se pot obține compoziția calitativă și cantitativă a fazei vapori la temperatura și presiunile de lucru, astfel determinîndu-se mărimea și natura reacțiilor chimice ce au loc în reactor. În afară de studii chimice, spectrometrele de masă pot fi folosite și la studiul fenomenelor de transport în reactoarele DCV. În acest scop se folosește procedeul sondei mobile, care permite identificarea și determinarea presiunilor parțiale ale tuturor speciilor în vapori în orice loc în reactor. Fenomenele de transport de căldură și impuls pot fi caracterizate prin măsurători adecvate ale temperaturii (de exemplu cu un termocuplu) și prin metode de vizualizare a curgerii (de exemplu utilizînd ceața de TiO_2). Pe baza rezultatelor experimentale se poate elabora un model care să descrie comportarea chimică a sistemului, precum și natura curgerii gazelor în reactor.

Întrucît depunerea filmelor de siliciu constituie una dintre cele mai importante aplicații ale DCV în industria electronică, studiile s-au efectuat inițial asupra acestor sisteme.

Procesele chimice din DCV s-au studiat prin: identificarea speciilor gazoase și a presiunilor parțiale ale acestora în condiții variabile de temperaturi și de compoziții inițiale. În fig. 4.7 sînt prezentate

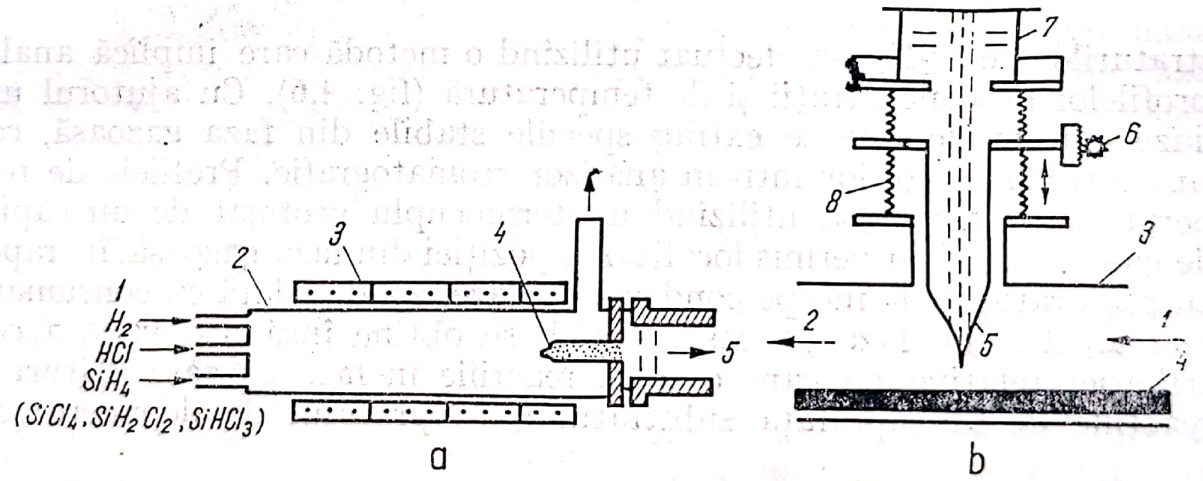


Fig. 4.7. Schema de utilizare a metodei măsurii *in situ* a concentrației gazelor reactante cu ajutorul spectrometrului de masă cu timp de zbor:

a — într-un reactor DCV încălzit rezistiv: *1* — gaze; *2* — reactor cuarț; *3* — elemente rezistive de încălzire; *4* — capilară din cuarț de luat probe; *5* — spectrometrul de masă cu timp de zbor; *6* — evacuare gaze; *b* — într-un reactor DVC încălzit inductiv: *1* — intrare gaze; *2* — ieșire gaze; *3* — reactor cuarț; *4* — susceptor de grafit; *5* — capilară de cuarț; *6* — mecanism de deplasare a capilarei; *7* — spectrometrul de masă cu timp de zbor; *8* — burduf metalic.

două posibilități de cuplare a spectrometrului de masă cu timp de zbor la un reactor DCV. În al doilea caz este posibilă atît identificarea speciilor în vapori și măsurarea presiunilor parțiale, cît și determinarea

variației spațiale a acestor presiuni prin deplasarea pe verticală a sondei de luat probe. Metoda spectrometrului de masă cu timp de zbor a permis studiul proceselor chimice în următoarele sisteme: depunerile de siliciu din clorosilani (SiH_2Cl_2, $SiCl_3H$ sau $SiCl_4$), depunerile de siliciu din monosilan (SiH_4), corodarea Si cu HCl, depunerile epitaxiale de nitrură de galiu (GaN) din sistemul de Ga—HCl—NH_3, depunerile epitaxiale de $GaAs_xP_{1-x}$ din sistemul Ga—HCl—AsH_3—PH_3 etc.

Studiul fenomenelor de transport (transportul termic, de masă și de impuls) în reactoarele DCV este necesar datorită cerinței obținerii unor caracteristici superioare ale straturilor în condiții economice avantajoase.

Experiențele de vizualizare a curgerii (fig. 4.8) oferă o imagine a transferului impulsului în faza gazoasă. Curgerea laminară este perturbată de gradienții mari de temperatură existenți datorită susceptorului cald.

Măsurarea locală a temperaturii într-un reactor DCV se face cu un termocuplu deplasabil. Temperatura și distribuția temperaturii este funcție de viteza gazului, natura gazului și geometria reactorului. Se pun în evidență gradienți mari de temperatură în direcția curgerii.

Măsurarea transportului de masă (fig. 4.7, *b*) permite pe lîngă determinarea variației pe verticală a presiunilor parțiale a speciilor reactante și stabilirea variațiilor acestora în direcția curgerii gazului. Se constată existența unui gradient al presiunii parțiale datorită sără-

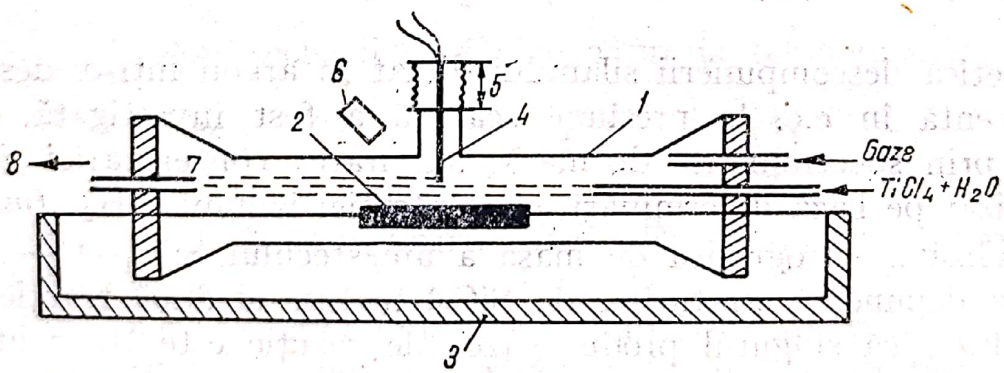


Fig. 4.8. Montajul de vizualizare a curgerii gazului utilizînd ceața de TiO_2 și măsurători locale ale temperaturii în fază gazoasă într-un reactor încălzit rezistiv:

1 — reactor cuarț; *2* — susceptor grafit; *3* — platformă deplasabilă; *4* — capilară cu termocuplu; *5* — burduf metalic; *6* — pirometru optic; *7* — ceața de TiO_2; *8* — ieșire gaze.

cirii în reactant, această sărăcire va conduce la depuneri mai subțiri pe plachetele dinspre capătul de ieșire al reactorului.

Spectrometrul de masă cvadrupolar s-a utilizat, de asemenea, în studiul proceselor chimice din numeroase sisteme DCV. Determi-

Scanned with OKEN Scanner

narea concentrației gazelor reactante cu ajutorul unui analizor de masă cvadrupolar s-a folosit de exemplu în reacția de formare a straturilor de sticlă fosfosilicatică din compuși organici $SiO(C_2H_5)_4$ și $PO(OCH_3)_3$, la presiune redusă (fig. 4.9). Metoda a permis cercetarea mecanismului

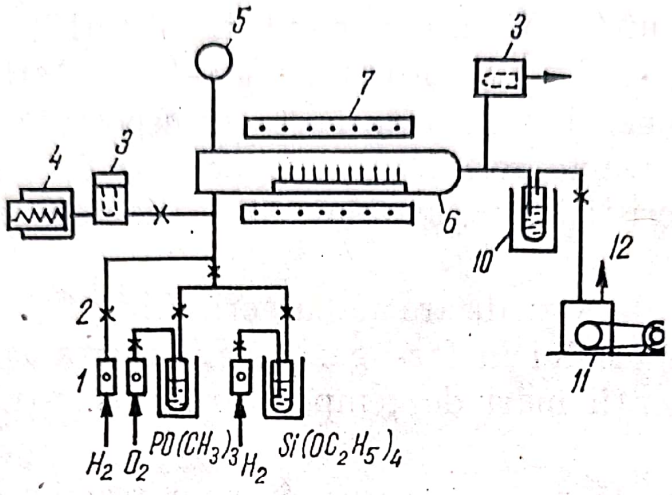


Fig. 4.9. Schema utilizării metodei determinării concentrației gazelor reactante cu ajutorul spectrometrului de masă cu cvadrupol:

1 — surse de gaze și lichide volatile; *2* — valve; *3* — analizor de masă cu cuadrupol; *4* — înregistrator cu bandă; *5* — joja Pirani; *6* — reactor cuarț; *7* — cuptor încălzit rezistiv; *8* — nacelă; *9* — substraturi cu depunere de straturi de sticlă fosfosilicatică; *10* — capcană; *11* — pompă de vid rotativă; *12* — evacuare gaze.

de reacție precum și controlul precis al grosimii și compoziției stratului subțire.

Cinetica descompunerii silanului diluat în argon într-o descărcare luminiscentă în c.c. la presiune scăzută a fost investigată, de asemenea, prin spectrometrie de masă. Măsurarea concentrației silanului s-a realizat pe baza determinării concentrației ionului SiH_2^+ ($m = 30$).

Analiza spectrografică de masă a amestecului $SiH_4—O_2—N_2$ utilizată la depunerea straturilor de SiO_2) înainte și după reacție a dus la concluzia că singurul produs gazos de reacție este H_2 și nu H_2O.

Prin analiza cu un spectrometru de masă cvadrupolar s-au studiat reacțiile de formare a Al_2O_3 (prin hidroliza $AlCl_3$) și Si_3N_4 (prin amonoliza SiH_4).

4.5.4. Metoda spectroscopiei de difuzie Raman

Spectroscopia de difuzie Raman se utilizează la identificarea speciilor moleculare în amestecul de gaze și pentru determinarea concentrației și temperaturii lor funcție de poziția acestora în reactorul de

Scanned with OKEN Scanner

depuneri chimice din vapori [56]. Efectul Raman constă în aceea că fotonii difuzați își modifică energia față de cea a fotonilor incidenți, iar diferența de energie este preluată de tranzițiile cuantice ale sistemelor care produc difuzia. În cazul difuziei Raman de către un gaz molecular, tranzițiile au loc între stări vibraționale cuantificate, între stări rotaționale sau între stări mixte rotațional-vibraționale.

Intensitatea luminii difuzate Raman este dată de expresia:

$$I_R = k(\omega_L \pm \omega_v)^4 I_L \rho_i \sigma_i(\omega_v)\, G(\omega_v, T) \tag{4.17}$$

în care ω_L este frecvența luminii incidente; ρ_i — densitatea gazului; $\sigma_i(\omega_v)$ — secțiunea transversală Raman pentru tranziția vibrațională a energiei ω_v cu a moleculei de tipul i; I_L — intensitatea luminii incidente; k — constanta de proporționalitate dependentă de geometria sistemului de măsurare și de răspuns; $G(\omega_v, T)$ — un factor statistic. Lumina difuzată este deplasată atît spre energii superioare cît și inferioare cu o tranziție vibrațională corespunzătoare în direcție opusă. În factorul $(\omega_L \pm \omega_v)$ semnul minus corespunde unei modificări spre energii inferioare ale luminii care se numește difuzie Stokes, iar semnul plus corespunde unei modificări spre energie superioară care se numește difuzie anti-Stokes. Cele două procese prezintă dependențe diferite de temperatură date de factorul G. Pentru difuzia Stokes

$$G(\omega_v, T) = 1 + 1/[\exp.(h\omega_v/kT) - 1] \tag{4.18}$$

unde h este constanta lui Planck, iar k constanta Boltzmann. Pentru difuzia anti-Stokes

$$G(\omega_v, T) = 1/[\exp(h\omega_v/kT) - 1]. \tag{4.19}$$

Rezolvînd cele două ecuații se obține expresia temperaturii:

$$T = \frac{h\omega_v}{k} \ln\left[\frac{I_s}{I_A} + 4 \ln\left(\frac{\omega_L + \omega_v}{\omega_L - \omega_v}\right)\right]^{-1} \tag{4.20}$$

Relația (4.20) stă la baza utilizării difuziei Raman pentru determinarea temperaturii.

În cazul în care energia fotonilor excitanți este apropiată de energia tranzițiilor permise ale moleculei studiate (de obicei electronice) apare pe lîngă difuzia Raman de rezonanță și fluorescența de rezonanță. Fluorescența este procesul prin care un foton este absorbit de o moleculă, molecula trecînd într-o stare excitată; starea excitată trece pe calea unei tranziții optice la starea fundamentală sau la o stare excitată inferioară, prin aceasta emițîndu-se un foton. Fotonul emis poate avea aceeași energie ca și fotonul incident dacă stările inițiale și finale ale moleculei sînt aceleași. Altfel, lumina va fi modificată ca în difuzia Raman normală spre frecvențe mai mari sau mai mici, depinzînd de faptul că starea inițială are o energie mai mare sau mai mică decît

Scanned with OKEN Scanner

starea finală. Intensitatea fluorescenței este proporțională cu numărul de molecule fluorescente din volumul probei ca și în cazul difuziei Raman.

Aparatura de difuzie Raman a luminii utilizată în studiul sistemelor de depunere chimică din vapori (fig. 4.10) constă dintr-un laser cu ioni de argon ($\lambda = 4\,880$ Å) al cărui fascicul este întrerupt periodic și trecut printr-un filtru. Lumina difuzată trecînd printr-o lentilă avînd axa normală pe fascicul, ajunge la un monocromator. Lumina de la monocromator este focalizează pe catodul unui tub fotomultiplicator al cărui semnal este analizat și înregistrat.

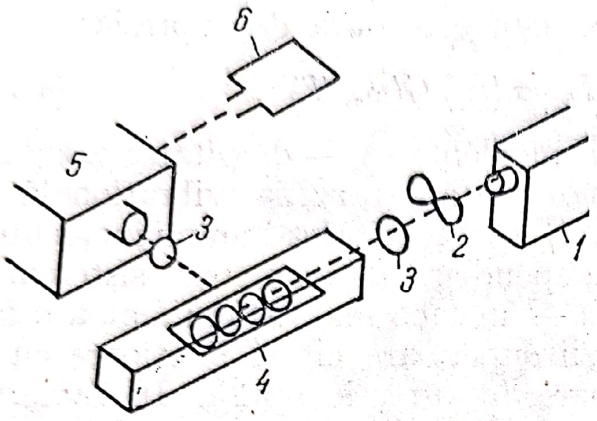


Fig. 4.10. Aparatură de difuzie Raman a luminii utilizată în studiul sistemelor de depuneri chimice din vapori:

1 — laser; *2* — întrerupător periodic de lumină; *3* — lentilă; *4* — reactor DCV; *5* — monocromator dublu; *6* — fotomultiplicator

Avantajele folosirii difuziei Raman precum și a spectroscopiei de fluorescență de rezonanță drept instrumente analitice pentru studiul proceselor DCV, constau în: analiza *in situ* a unui volum mic de gaz la temperatura și presiunea de lucru; volumul de analizat, definit de intersecția fasciculului laser cu un sistem optic a cărui axă este normală la fasciculul laser, este modificat cu ușurință în reactor; spectrele sînt unice pentru o anumită specie moleculară; datele Raman permit determinarea temperaturii gazului.

Metoda s-a aplicat inițial la studiul depunerilor straturilor subțiri de siliciu din SiH_4 impurificat cu $SiCl_4$ și SiH_2Cl_2, $SiCl_4$ sau $SiHCl_3$ diluate în H_2, N_2 sau He într-un reactor orizontal răcit cu apă și încălzit inductiv, constatîndu-se că la temperaturi înalte predomină speciile $SiCl_x$.

4.5.5. Metoda monitorului de particule cu laser

În unele sisteme de depuneri chimice din vapori (de exemplu SiH_4—O_2), datorită reacției omogene are loc formarea de particule chiar în faza gazoasă. În vederea cercetării mecanismului depunerii, este importantă studierea corelației existente între formarea de particule în faza gazoasă și depunerea stratului. Determinarea numărului și dimensiunilor particulelor formate în faza gazoasă într-un sistem DCV se poate efectua utilizînd metoda observării difuziei luminii unui laser datorită prezenței particulelor. Montajul de supraveghere a particulelor cu laser (fig. 4.11) constă dintr-o sursă laser, o celulă de difuzie a luminii, un tub fotomultiplicator și capcane optice care absorb lumina

difuzată în alte direcții decît cea a fotomultiplicatorului. Fotomultiplicatorul transformă intensitatea luminii difuzate în semnale electrice (impulsuri), a căror înălțime și număr corespund dimensiunii respectiv numărului particulelor. Studiul sistemului $SiH_4—O_2—PH_3$ prin această

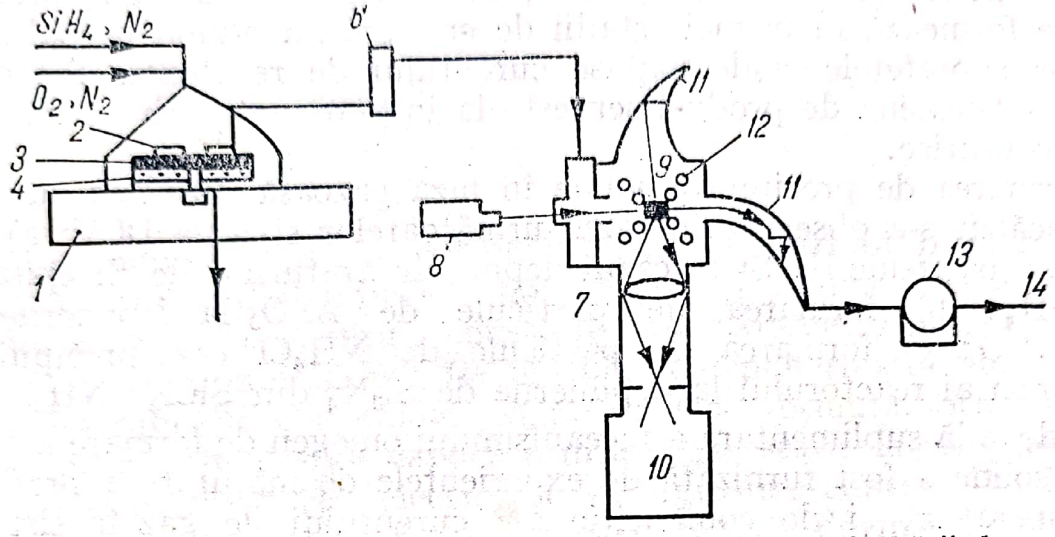


Fig. 4.11. Schema utilizării metodei de supraveghere a formării de particule în fază gazoasă într-un sistem DCV cu un monitor de particule cu laser:
1 — reactor clopot de depunere de straturi subțiri de SiO_2 din sistemul $SiH_4 — O_2 — N_2$; *2* — plachete; *3* — platon; *4* — rezistența de încălzire; *6* — rotametru; *7* — monitor de particule cu laser; *8* — laser He—Ne; *9* — zonă de difuzie a luminii de către particulele de SiO_2 din gaz; *10* — fotomultiplicator; *11* — absorbanți de lumină; *12* — particule de SiO_2; *13* — pompă de aer; *14* — evacuare gaze.

metodă a dus la concluzia că majoritatea particulelor existente în faza gazoasă au diametrul de 0,2—0,3 μm. Distribuția dimensiunilor particulelor este influențată de temperatura substratului, concentrația reactanților și a dopantului [57].

4.6. Rolul reacțiilor omogene în depunere chimică din vapori

Majoritatea studiilor efectuate asupra proceselor de depunere chimică din vapori pornesc de la presupunerea că reacțiile de depunere sînt eterogene, adică ele se desfășoară ca reacții catalice într-un strat adsorbit pe suprafața stratului în creștere. În consecință, depunerile chimice din vapori s-au interpretat pe baza unor modele eterogene. Există însă numeroase dovezi care atestă că reacțiile omogene [58] joacă un rol destul de important în depunerile chimice din vapori: Cunoscîndu-se că în general un catalizator servește la scăderea energiei de activare a unei reacții, rezultă imediat că reacțiile eterogene sînt favorizate de temperaturi mai joase, în timp ce reacțiile omogene trebuie să predomine la temperaturi mai mari. Deoarece multe reacții DCV se desfășoară la temperaturi înalte, în jur de 1000°C, este de așteptat să fie favorizate reacțiile omogene.

Scanned with OKEN Scanner

Caracterul nespecific al substraturilor utilizate în depunerea chimică din vapori este o altă dovadă a existenței reacțiilor omogene. Într-adevăr prin analogie cu reacțiile catalitice, ar fi de așteptat ca destul de puține materiale să servească drept catalizatori eficienți ai unei reacții DCV. În realitate însă, în multe procese DCV, produșii solizi se formează în primele stadii de creștere nu numai pe substrat, ci și pe suprafețele calde expuse curentului de reactanți. Totodată, formarea omogenă de produși servește la inițierea creșterii pe substraturi necatalitice.

Formarea de precipitate solide în faza gazoasă deasupra substratului încălzit s-a observat în cazul următoarelor sisteme DCV: a) formarea de particule de Si în cazul depunerii straturilor de Si epitaxial din SiH_4; b) formarea de particule de Al_2O_3 la depunerile din $AlCl_3—H_2O$; c) formarea de particule de NH_4Cl care precipită pe pereții reci ai reactorului la depunerile de Si_3N_4 din $SiCl_4—NH_3$.

O dovadă suplimentară a mecanismului omogen de formare a depunerilor solide a fost furnizată de experiențele de măsurare a profilelor de temperatură și de compoziție ale curentului de gaz în sistemul DCV de preparare a Si_3N_4. Pe baza observațiilor anterioare s-a tras concluzia că DCV poate fi explicată presupunînd că reacția are loc în fază gazoasă și că produsul difuzează apoi la substrat cu formare de strat subțire sau condensează în faza gazoasă cu formarea unei pulberi. Reacții omogene s-au evidențiat și în sistemele de depunere a straturilor subțiri de TiO_2, SnO_2, SiO_2. Posibilitatea implicării reacțiilor omogene este micșorată prin folosirea de temperaturi mai scăzute, de concentrații de reactanți mai mici, unei viteze mai mari a curentului de gaz, unei suprafețe mai mici a substratului și prin răcirea pereților camerei de reacție.

Pe baza modelului de formare omogenă a straturilor subțiri DCV se pot interpreta curbele viteză de depunere — $1/T$ care prezintă un maxim: la temperaturi mai mici, predomină formarea stratului subțire (viteza de depunere crește cu temperatura), iar la temperaturi mai mari predomină formarea pulberilor (viteza de depunere scade cu temperatura).

Scanned with OKEN Scanner

5. Metode de măsurare a grosimii straturilor subțiri

Cunoașterea grosimii straturilor subțiri prezintă o mare importanță atît în studiul proprietăților lor, cît și pentru diferite aplicații. Grosimea stratului subțire constituie un parametru important controlabil și măsurabil direct fie în timpul depunerii stratului, fie după scoaterea probei din instalația în care a fost obținută. Straturile subțiri depuse chimic din vapori utilizate pe scară largă îndeosebi în tehnologia dispozitivelor electronice au o grosime cuprinsă în domeniul 0,01—10 μm. S-au elaborat numeroase metode de măsurare a grosimilor cuprinse în acest domeniu fiecare prezentînd avantaje dar și dezavantaje care determină în cele din urmă alegerea metodei adecvate pentru o anumită aplicație.

Metodele de măsurare a grosimii straturilor subțiri pot fi împărțite în metode distructive și nedistructive [59]. Sînt preferate metodele nedistructive deoarece în general acestea sînt mai rapide, mai ieftine și permit un control direct al tuturor depunerilor realizate. Metodele distructive necesită efectuarea de determinări pe anumite probe de testat, restul depunerilor trebuie să fie evaluate statistic. Metodele de măsurare a grosimii se mai împart, după criteriul aplicării la aproape toate sau doar la anumite tipuri de straturi subțiri, în metode generale respectiv speciale. Metodele de măsurare a grosimii straturilor subțiri se clasifică, de asemenea, în metode mecanice (metoda microcîntăririi probei, metoda traductorului inductiv), metode optice (metoda aprecierii culorii, metoda interferometrică, metoda elipsometrică, metodă bazată pe spectrele de reflexie în domeniile UV și vizibil sau infraroșii, metodă bazată pe interferența radiațiilor vizibile sau infraroșii etc.) și metode electrice (metode bazate pe variația rezistivității, mobilității Hall, capacității etc.).

5.1. Metode generale

Metoda microcîntăririi probei. Una dintre metodele mecanice cele mai folosite de măsurare a grosimii stratului depus constă în microcîntărirea probei. În acest scop se cîntărește suportul înainte și după

depunere, cunoscînd densitatea peliculei se poate afla grosimea sa. Metoda poate servi la măsurarea grosimii chiar în timpul depunerii stratului, dacă substratul este montat într-unul din brațele balanței folosite. Dacă A este aria, ρ densitatea, h grosimea și m masa stratului depus, rezultă $hA\rho = m$, de unde $h = m/A\rho$. Metoda este simplă, rapidă, nedistructivă. Dezavantajele constau în dificultatea măsurării suprafeței pentru substraturile cu forme complicate, necesitatea cunoașterii exacte a densității, posibilitatea erorilor datorită depunerii și pe părțile laterale și pe spatele substratului, necesitatea utilizării de balanțe cu sensibilitate mare (0,1 μg), măsurarea doar a grosimii medii.

Metoda profilometrului. Metoda constă în măsurarea deplasării mecanice a unui palpator (constînd dintr-un ac de diamant de formă piramidală avînd o rază a vîrfului de 1,25—2,5 μm) la traversarea treptei strat-substrat. Totodată se poate trasa și profilul suprafeței stratului depus, de aceea dispozitivul se numește și profilometru. Vîrful de diamant aflat în contact intim cu suprafața probei traversează treapta substrat-strat depus, obținută prin corodarea unei părți din stratul depus. Mișcarea verticală a palpatorului față de un plan de referință ce conduce la o variere a inductanței datorită modificării distanței dintre traductor și probă este convertită într-un semnal electric care este amplificat de maximum un milion de ori și înregistrat pe bandă de hîrtie. Se obține astfel un profil format din secțiunea transversală a treptei formate în stratul depus cît și neregularitățile suprafeței substratului și stratului.

Schema unui instrument de măsurat grosimi prin această metodă (Talysurf, Talystep, Dektak, Alpha-Step etc.) cuprinde (fig. 5.1) un traductor prevăzut cu angrenaj și motor pentru deplasare pe supra-

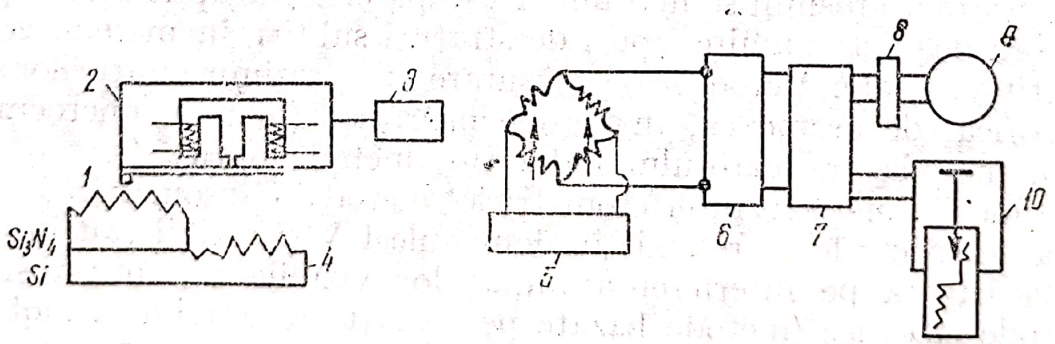


Fig. 5.1. Reprezentarea schematică a unui instrument de măsurat relieful suprafeței (profilometru):

1 — palpator din diamant; *2* — culegător de semnal; *3* — angrenajul motorului de deplasare a palpatorului pe suprafața probei; *4* — probă; *5* — oscilator; *6* — amplificator; *7* — demodulator; *8* — filtru; *9* — instrument indicator; *10* — înregistrator cu bandă.

fața plachetei, o unitate electronică cu rol de amplificare a semnalului captat și un înregistrator cu bandă. Metoda este rapidă, simplă, permite obținerea concomitentă a profilului suprafeței, are o sensibilitate

foarte mare, grosimea minimă măsurabilă fiind de 5—50 Å, dar necesită formarea unei trepte strat-substrat, precizia este mai mare cu cît stratul și substratul sînt mai netede, straturile moi pot fi zgîriate ceea ce le distruge și conduce la măsurători eronate.

Metoda observării culorii stratului subțire. Pe măsura depunerii unor grosimi diferite de strat subțire lungimea de undă pentru care stratul prezintă o reflectivitate maximă se schimbă și în consecință variază și culoarea luminii reflectate. În cazul straturilor subțiri și uniforme luminate sub un unghi de incidență apropiat de normală, întreaga suprafață a peliculei capătă o singură culoare. Această culoare corespunde unei anumite grosimi a peliculei subțiri. Metoda presupune o calibrare prealabilă, anume tabelarea culorilor observate funcție de diverse grosimi de strat subțire depus. Cele mai utilizate tabele culoare-grosime sînt cele obținute pentru depunerile de SiO_2, Si_3N_4 (tabelul 5.1) W etc. pe siliciu, de SnO_2 pe sticlă etc.

Tabelul 5.1.

Diagrama culorilor pentru anumite grosimi de straturi de Si_3N_4 depuse pe Si

Grosime Si_3N_4, Å	Culoare Si_3N_4
500	Cafeniu auriu
1000	Albastru deschis
1500	Galben
2000	Roșu închis
2500	Albastru verde
3000	Galben-portocaliu

Metoda interferometrică. Metoda interferometrică permite măsurarea grosimii straturilor subțiri pe baza fenomenului de interferență suferit de un fascicul monocromatic de lumină incident la o suprafață reflectantă care posedă o treaptă. Acest fascicul este scindat în franje situate la o distanță egală cu $\lambda/2$. Devierea franjelor datorită înălțimii treptei poate fi măsurată funcție de distanța cunoscută dintre franje. Metoda bazată pe interferența unui singur fascicul (interferometria Michelson) permite măsurarea unei grosimi minime de 200 Å. Metoda interferenței unor fascicule multiple obținute din fasciculul incident care este reflectat de multe ori între două suprafețe de reflectivitate mare și de absorbtivitate scăzută (interferometria Tolansky) permite măsurarea unei grosimi minime de 25 Å. Metoda interferometriei mai multor fascicule se bazează pe producerea benzilor de interferență ale luminii monocromatice într-un spațiu limitat între suprafața probei și o oglindă semitransparentă. Schema bloc a unui interferometru Tolansky pentru măsurarea grosimii straturilor subțiri este prezentată împreună cu imaginea de interferență observată și cu fenomenul obți-

nerii fasciculelor multiple în fig. 5.2. Lumina monocromatică obținută de exemplu de la o lampă cu vapori de sodiu ($\lambda/_2 = 2946$ Å, galbenă) sau de mercur ($\lambda/2 = 2730$ Å, verde) prin filtrare și colimare cade pe o oglindă semitransparentă care o reflectă pe sistemul format din

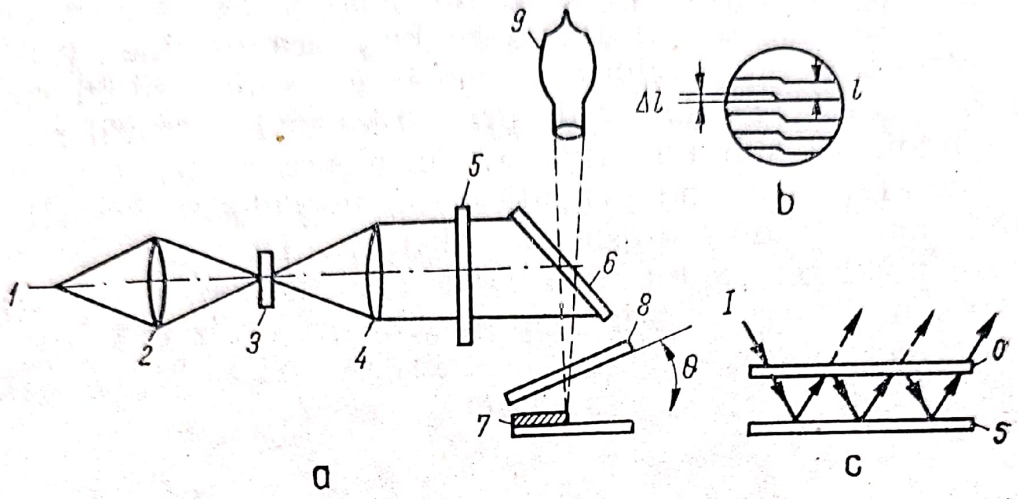


Fig. 5.2. Schema interferometrului cu fascicule multiple (Tolansky) (*a*): *1* — sursa de lumină; *2* — condensor; *3* — diagragmă; *4* — colimator; *5* — filtru; *6* — oglindă semitransparentă; *7* — probă; *8* — oglindă semitransparentă și reflectantă; *9* — microscop; Franjele produse prin interferența mai multor fascicule de-a lungul unei trepte strat-substrat (*b*). Fenomenul producerii fasciculelor multiple prin reflexii succesive ale fasciculului incident I între o oglindă plană semitransparentă O și substratul opac *S*(*c*).

probă și o plăcuță argintată semitransparentă și reflectătoare aproape paralelă cu suprafața probei existente. Datorită existenței treptei, obținută prin corodare chimică prealabilă, are loc o deplasare a franjelor de interferență formate deasupra substratului neacoperit față de cele formate deasupra stratului depus. Grosimea h a stratului depus este dată de relația:

$$h = \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{\lambda}{2} \qquad (5.1)$$

în care Δl este deplasarea franjelor de interferență, l — distanța dintre două franje învecinate, λ — lungimea de undă a luminii utilizate.

Precizia metodei crește dacă pe suprafața probei se depune o peliculă puternic reflectătoare de argint sau aluminiu. Pentru a se obține o treaptă abruptă a stratului depus se înlătură complet prin corodare chimică, pelicula depusă de pe o jumătate din substrat.

Metoda elipsometrică. Metoda elipsometrică constă în analiza modificărilor produse asupra stării de polarizare a unei unde luminoase ca urmare a interacțiunii undei cu eșantionul cercetat. Starea de polarizare este caracterizată de relațiile de fază și de amplitudine între cele două unde plane componente ale vectorului cîmp electric în care poate fi descompusă oscilația polarizată. O undă p se află în planul de incidență, cealaltă s este normală la planul de incidență.

Reflexia face să se modifice fazele relative ale undelor p și s și modifică raportul amplitudinilor. Se definesc mărimile elipsometrice caracteristice reflexiei undei pe suprafața eșantionului: unghiul Δ care reprezintă modificarea fazei și unghiul ψ care reprezintă factorul cu care se modifică raportul amplitudinilor.

Datele elipsometrice (mărimile Δ și ψ determinate experimental) conduc la determinarea indicelui de refracție și a grosimii stratului subțire prin aplicarea relației fundamentale a elipsometriei:

$$\operatorname{tg}\psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_{1p} + r_{2p}\, e^{-2i\delta}}{1 + r_{1p} r_{2p}\, e^{-2i\delta}} \cdot \frac{1 + r_{1p} r_{2s}\, e^{-2i\delta}}{r_{1s} + r_{2s}\, e^{-2i\delta}} \tag{5.2}$$

în care:

$$d = Cn_1 \cdot \delta \tag{5.3}$$

$$Cn_1 = (\lambda/2\pi)(n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \Phi_0)^{-1/2} \tag{5.4}$$

$$d = (m\pi + x)Cn_1 \tag{5.5}$$

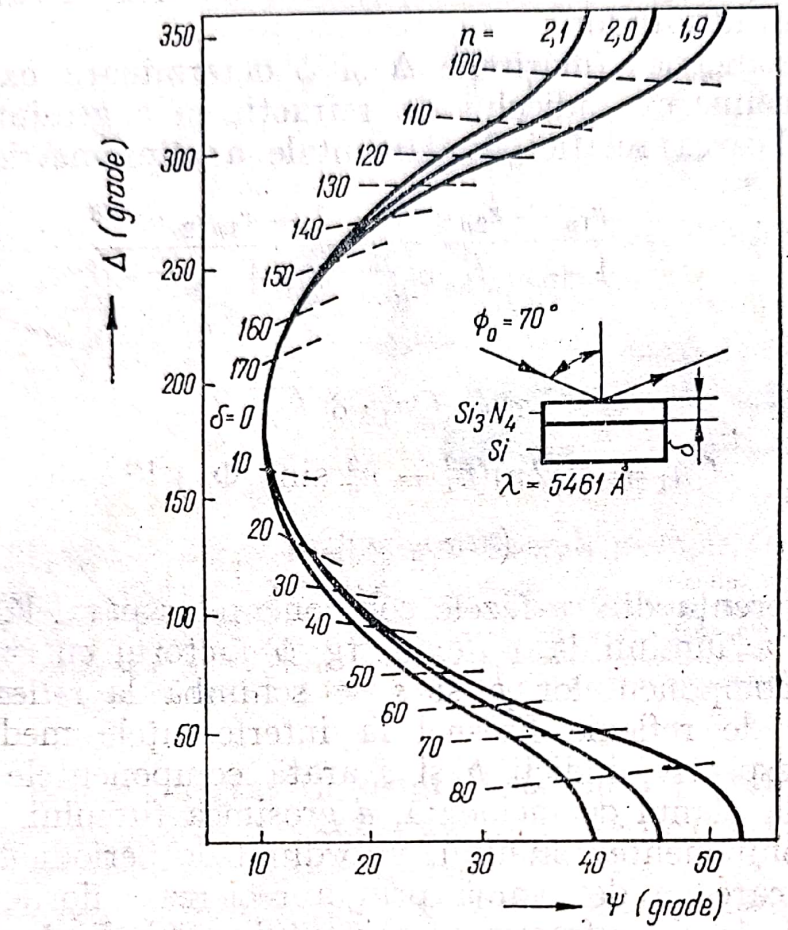
unde Δ este diferența dintre fazele componentelor paralelă (p) și perpendiculară (s) a luminii la reflexie, $\operatorname{tg}\psi$ factorul cu care raportul amplitudinilor componentelor p și s se schimbă la reflexie, r_1 și r_2 sînt coeficienții de reflexie Fresnel la interferențele mediu-strat și strat-substrat respectiv, indicii p și s arată componentele paralele și perpendiculare la planul de incidență, d grosimea filmului, δ diferența de fază între componentele luminii, m ordinul de periodicitate al grosimii stratului care se determină prin aprecierea culorilor de interferență, n_1 indicele de refracție al stratului, n_0 indicele de refracție al substratului, Φ_0 unghiul de incidență ($\Phi_0 = 70°$), Cn_1 este o constantă.

Rezolvarea ecuației elipsometrice fundamentale pe cale grafică sau cu ajutorul unui calculator permite construirea diagramelor polare $\Delta - \psi$ (fig. 5.3, *a*). Se constată că pentru un substrat dat și un strat transparent de indice de refracție dat n_1 odată cu creșterea monotonă a grosimii stratului d, punctul de coordonate Δ și ψ descrie o curbă închisă, revenind periodic prin aceleași puncte. Evaluînd ordinul de periodicitate al grosimii stratului cu ajutorul culorilor de interferență observate și citind indicele de refracție al stratului n_1 și diferența de fază δ de pe diagramele polare Δ—ψ se calculează grosimea d a stratului subțire.

Elipsometrul este un spectrometru polarizant special format din următoarele părți: sursă de lumină monocromatică, colimator, polarizor ce polarizează lumina (prisma Glan-Thompson), compensator (placă sfert de undă) ce transformă lumina polarizată linear în eliptică, suport pe care se află proba, analizor și detector (fig. 5.3, *b*).

Scanned with OKEN Scanner

Metodă bazată pe utilizarea spectrelor de reflexie în ultraviolet și vizibil. Pentru măsurarea grosimii straturilor subțiri prin această metodă se folosesc efectele de interferență care apar în sistemul strat-



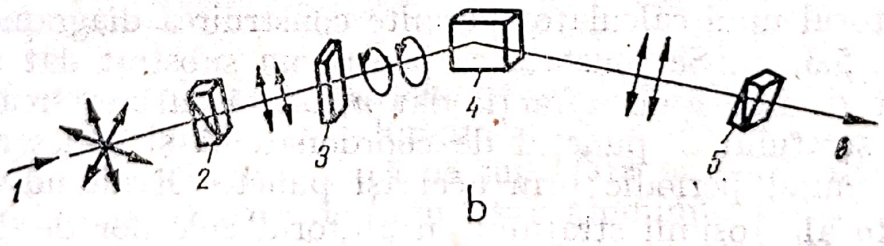


Fig. 5.3. Curbe elipsometrice pentru sistemul Si_3N_4 — Si (*a*)
Reprezentarea schematică a unui elipsometru (*b*):
1 — sursă de lumină; *2* — polarizor, *3* — compensator; *4* — probă; *5* — analizor; *6* — spre detector.

substrat. Dacă indicele de refracție al materialului depus diferă de cel al substratului, atunci în urma iluminării sistemului strat-substrat cu lumină monocromatică se observă minime și maxime succesive ale intensității luminii reflectate. Fenomenul se datorează atenuării res-

pectiv intensificării prin interferență a luminii reflectate de suprafața liberă a stratului și de suprafața de separare strat-substrat.

Există două metode principale de obținere a franjelor de interferență în spectrele de reflexie în domeniul ultraviolet și vizibil: metoda CARIS [1] (spectru de reflexie sub unghi constant) care constă în observarea franjelor de interferență în lumină monocromatică sub unghi de incidență constant, funcție de lungimea de undă; metoda VAMFO [2] (observarea franjelor de interferență monocromatice sub unghi variabil) care constă în observarea franjelor de interferență în lumină monocromatică sub unghi de incidență variabil, la lungime de undă constantă.

În cazul metodei CARIS curba reflectanței stratului transparent depus pe substrat în funcție de lungimea de undă (fig. 5.4) prezintă maxime și minime cauzate de întărirea și slăbirea razelor reflectate (interferență constructivă respectiv distructivă). Grosimea stratului subțire d se determină cu ajutorul formulei:

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)(n^2 - \sin^2 \Phi)^{1/2}} \qquad (5.6)$$

în care Φ reprezintă unghiul de incidență, n indicele de refracție al stratului, λ_1 și λ_2 sînt două lungimi de undă corespunzătoare la două maxime (sau minime) de interferență, iar N numărul de cicluri complete ale undei de interferență între maximele (sau minimele) alese.

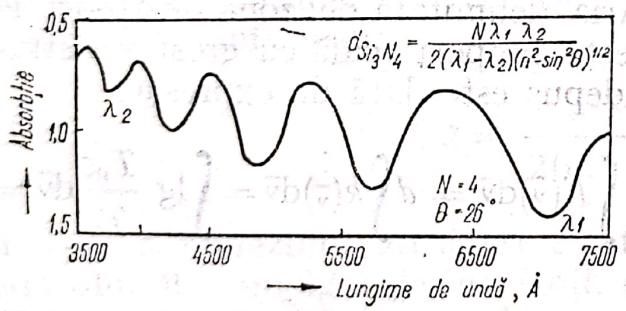


Fig. 5.4. Spectru de interferență UV-vizibil obținut pentru depunerile de Si_3N_4 pe siliciu.

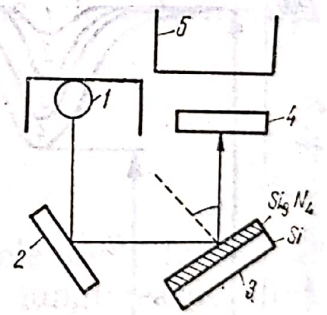


Fig. 5.5. Instrument pentru măsurarea grosimii folosind metoda VAMFO:
1 — lampă fluorescentă; *2* — oglindă; *3* — probă rotitoare; *4* — filtru monocromatic; *5* — obiectivul microscopului.

Montajul de măsurare prin metoda CARIS constă dintr-un spectrofotometru de ultraviolet — vizibil prevăzut cu dispozitiv de reflectanță.

În cazul metodei VAMFO lumina reflectată de substratul acoperit cu stratul subțire se observă sub unghiuri de incidență diferite, obser-

[1] CARIS = constant angle reflexion interference spectrum
[2] VAMFO = variable angle monochromatic fringe observation

vîndu-se minime și maxime de interferență, care sînt legate de grosimea peliculei. Grosimea se determină printr-un procedeu de etalonare (comparare cu plachete de grosimi cunoscute), valoarea minimă măsurabilă fiind de 800 Å. Montajul de măsurare a grosimii prin această metodă este format dintr-un microscop prevăzut cu filtru monocromatic și cu un suport al probei care se poate roti astfel încît să se observe lumina reflectată la diverse unghiuri. Observarea minimelor franjelor permite determinarea grosimii straturilor subțiri (fig. 5.5).

Metoda spectrelor de transmisie în infraroșu. Această metodă se bazează pe înregistrarea spectrelor de transmisie IR în domeniul de absorbție datorat vibrațiilor de rezonanță a diverselor legături de valență existente în stratul subțire (de exemplu Si—O în SiO_2, Si—N în Si_3N_4 etc.). Oricare din mărimile de mai jos determinate din spectre este proporțională cu grosimea stratului depus: semilărgimea benzii de absorbție; extincția (densitatea optică) calculată conform formulei $E = \lg(T_{0\bar{\nu}}/T_{\bar{\nu}})$; aria zonei de absorbție. În acest caz se aplică legea lui Lambert care dă dependența densității optice (extincția E) de grosimea depusă d: $E = k \cdot d$, unde E este dată de următoarea relație $E = \lg \frac{T_{0\bar{\nu}}}{T_{\bar{\nu}}}$ în care $T_{\bar{\nu}}$ este transmisia corespunzătoare maximului de absorbție iar $T_{\bar{\nu}}$ este transmisia corespunzătoare nivelului de bază la aceeași frecvență (fig. 5.6).

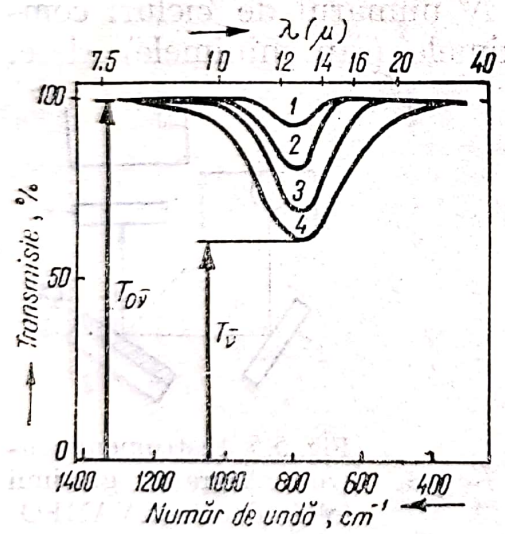


Fig. 5.6. Spectre de transmisie IR pentru straturile de Si_3N_4 de grosimi diferite depues pe substraturi de Si (0,2; 0,3; 04, și 0,5 μm). Semilărgimea sau aria benzii de absorbție permit calcularea grosimii stratului.

Aria delimitată de zona de absorbție care este proporțională cu grosimea stratului depus este dată de expresia:

$$A = \int E(\bar{\nu})d\bar{\nu} = d\int k(\bar{\nu})d\bar{\nu} = \int \lg \frac{T_{0\bar{\nu}}}{T_{\bar{\nu}}} d\bar{\nu} =$$

$$= 1/2,3 \cdot \int \lg \frac{T_{0\bar{\nu}}}{T_{\bar{\nu}}} d\bar{\nu} \qquad (5.7)$$

Metoda bazată pe spectrele de reflexie în infraroșu. Spectrele de reflexie a unor straturi subțiri (de exemplu SiO_2 sau Si_3N_4 depuse pe siliciu prezintă o reflexie minimă R_{min} datorate fenomenului de interferență corespunzătoare unei lungimi de undă λ_{min} a cărei poziție variază cu grosimea stratului. Spectrul de reflexie prezintă, de asemenea, în zona vibrației de rezonanță a legăturilor de valență existente în compusul ce formează stratul subțire (Si—O, Si—N etc.) următoarele mărimi caracteristice care depind de grosimea stratului depus

Scanned with OKEN Scanner

reflexia maximă R_{max}, lungimea de undă corespunzătoare reflexiei maxime λ_{Rmax}, reflexia minimă R_{min} (fig. 5.7). Astfel datele de reflexie permit determinarea grosimii în două moduri din datele de interferență sau din datele de absorbție a radiațiilor IR.

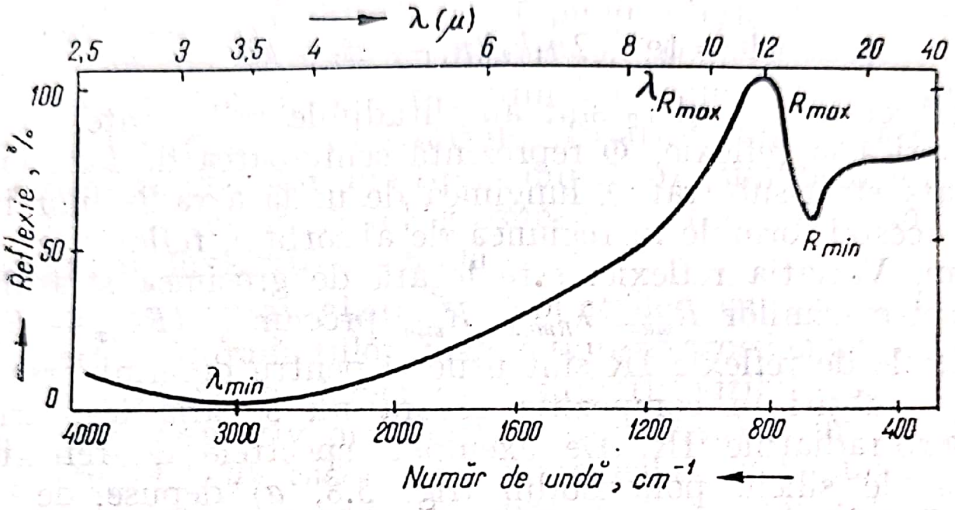


Fig. 5.7. Spectrul de reflexie al unui strat de Si_3N_4 (5000 Å) depus pe Si. Mărimile R_{max}, R_{min} λ_{Rmin} și $(R_{max} - R_{min})$ variază cu grosimea Si_3N_4.

Calculul grosimii stratului subțire din date de interferență se face cu ajutorul formulei uzuale care exprimă condiția de interferență a radiațiilor infraroșii:

$$d = \frac{P \cdot \lambda_{min}}{2(n_1^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \tag{5.8}$$

în care d reprezintă grosimea stratului, n_1 — indicele de refracție al stratului, θ — unghiul de incidență ($\theta = 30°$), λ_{min} — lungimea de undă corespunzătoare reflexiei minime unde are loc interferența destructivă, P — număr de ordin egal cu 1/2 în cazul primului minim al interferenței distructive.

Determinarea grosimii din date de absorbție se bazează pe faptul că în regiunea vibrației de rezonanță a legăturii de valență a compusului ce formează stratul subțire, are loc absorbția radiațiilor IR, indicele de refracție n_1 și coeficientul de absorbție k_1 ating un maxim.

Formula reflectanței ce redă dependența acesteia de grosimea stratului subțire d, de indicele de refracție n_1 și de coeficientul de absorbție n_2, coeficientul de extincție k_2 al substratului și de unghiul de incidență θ este:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 k_2 \cos(\delta - \Phi)}{1 + r_1^2 r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\delta - \Phi)} \tag{5.9}$$

unde

$$r_1^2 = [(n_1 - 1)^2 + k_1^2]/[(n_1 + 1)^2 + k_1^2] \tag{5.10}$$

$$r_2^2 = [(n_2 - n_1)^2 + k_2^2]/[(n_2 + n_1)^2 + k_2^2] \tag{5.11}$$

$$\delta = (4\pi n_1 d/\lambda)\,[1 - (1/n_1^2)\,\sin^2\,\theta]^{1/2} \tag{5.12}$$

$$\Phi = \mathrm{tg}^{-1}\,[2n_1k_2/(n_1^2 - n_2^2 - k_2^2)] \tag{5.13}$$

R este reflectanța, r_1 și r_2 sînt amplitudinile reflectanței, δ diferența de fază optică la reflexie, Φ reprezintă schimbarea de fază la reflexia pe interfața strat-substrat, λ lungimea de undă a radiațiilor infraroșii. Conform acestei formule în regiunea de absorbție, reflexia va prezenta un maxim. Variația reflexiei este legată de grosimea stratului depus cu ajutorul mărimilor R_{max}, λ_{Rmax}, R_{min} precum și $(R_{max} - R_{min})$.

Spectrele de reflexie IR sînt utile și pentru determinarea grosimii straturilor subțiri în compoziția cărora nu se află legături chimice care absorb radiațiile IR. De exemplu, spectrele de reflexie IR ale straturilor de siliciu policristalin (fig. 5.8, *a*) depuse, de obicei, pe plachete de siliciu acoperite cu Si_3N_4 sau SiO_2 ca și spectrele IR ale straturilor de Si epitaxial prezintă o serie de maxime și minime succesive datorită fenomenului de interferență. Grosimea stratului (în μm) se calculează conform formulelor:

$$d\ \text{poli Si} = \frac{10^4}{6{,}84\ \Delta k} \tag{5.14}$$

sau

$$\mathrm{tg}\ \varphi = 6{,}84\ d\ \text{poli Si} \tag{5.15}$$

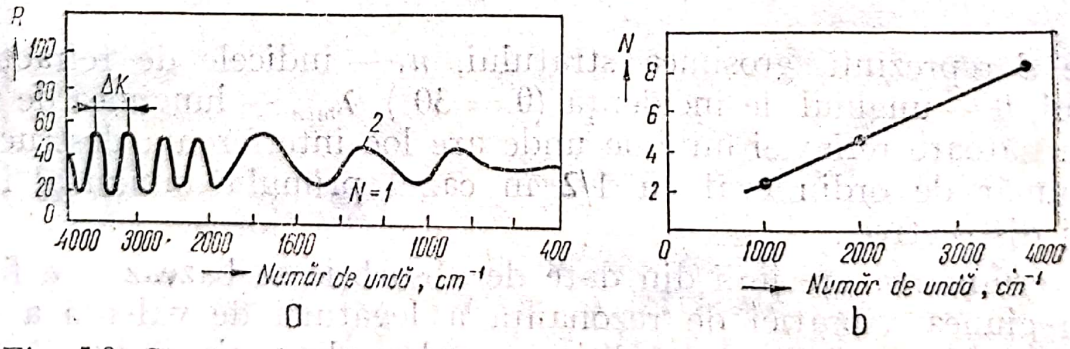


Fig. 5.8. Spectru de reflexie IR al unui strat de Si policristalin de 3,2 μm depus pe Si preacoperit cu Si_3N_4(*a*).
Dependența ordinului extremului de interferență N de numărul de undă k(*b*).

în care k este numărul de undă, tg φ panta dreptei obținută din reprezentarea ordinului extremei de interferență N al spectrului funcție de k (fig. 5.8, *b*).

Metodă bazată pe interferența radiațiilor vizibile sau infraroșii. Metoda bazată pe interferența radiațiilor vizibile sau infraroșii per-

mite măsurarea grosimii straturilor subțiri chiar în timpul depunerii acestora. Radiațiile pot proveni de la substrat sau de la o sursă monocromatică externă, de exemplu laser vizibil sau infraroșu. Curbele de interferență (ce apar ca rezultat al reflexiilor multiple între interfețele substrat-strat și strat-aer) sînt înregistrate și calibrate prin măsurarea grosimii corespunzătoare extremelor printr-o altă metodă. Maximele și minimele curbelor obținute corespund interferenței constructive sau distructive în conformitate cu relația cunoscută $d = m\lambda/2n$ în care d este grosimea stratului, m este ordinul maximului sau minimului, n este indicele de refracție al stratului. Întărirea luminii are loc cînd grosimea stratului este un multiplu impar al jumătății lungimii de undă, iar slăbirea are loc cînd grosimea stratului este un multiplu par al jumătății lungimii de undă.

Aparatura de supraveghere a depunerilor cu ajutorul metodei bazate pe interferența radiațiilor vizibile sau infraroșii emise de substrat (Si etc.) constă dintr-un detector de radiații vizibile sau infraroșii (pirometru optic, respectiv pirometru de infraroșii) și un înregistrator cu bandă (v. fig. 4.2, *a*). Sistemul de supraveghere a depunerilor bazat pe observarea variației intensității radiației vizibile sau infraroșii obținute de la o sursă laser externă prezintă unele avantaje importante față de sistemul anterior: posibilitatea măsurării grosimii în cazul realizării de depuneri la temperaturi sub 500°C și o precizie mai bună a măsurătorii. Acest sistem necesită însă o aparatură mai complicată. Aparatura de supraveghere a depunerilor bazată pe fenomenul interferenței în strat a radiațiilor provenite din surse exterioare conține următoarele părți componente: un laser în vizibil (sau în infraroșii) aflat în exteriorul camerei de depuneri a cărui lumină este focalizată pe plachetă unde se depune stratul subțire, detectorul radiației laser reflectate de plachetă, amplificatorul și înregistratorul cu bandă (fig. 4.2, *a*).

Curbele de interferență a radiațiilor infraroșii emise de substrat sînt prezentate în fig. 4.2, *b*, în cazul depunerilor straturilor subțiri de Si_3N_4, SiO_2 și Si policristalin pe substrat de Si curat sau acoperit cu o peliculă simplă sau dublă. În fig. 4.2, *c* se reprezintă schematic fenomenul de interferență a radiațiilor infraroșii emise de substrat în cazul depunerilor pe substrat de Si neacoperit sau acoperit cu unul sau două straturi subțiri.

5.2. Metode speciale de măsurare a grosimii straturilor epitaxiale de siliciu

Metodă bazată pe spectrele de reflexie IR. Această metodă se aplică la straturile de Si epitaxial de rezistivitate mare ($> 0{,}1$ ohm-cm) depuse pe substraturi de siliciu de același tip de conductivitate, puternic dopate

Scanned with OKEN Scanner

(cu o rezistivitate < 0,02 ohm-cm) fiind capabilă să măsoare straturi cu o grosime minimă de 2 μm [60].

Spectrul de reflexie IR al probei (fig. 5.9) prezintă o serie de maxime și minime succesive datorate fenomenului de interferență optică. Grosimea stratului epitaxial depus este calculată după formula simplificată:

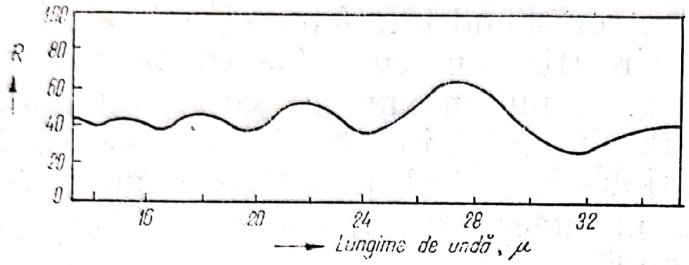


Fig. 5.9. Spectrul de reflexie IR obținut pentru plachete de siliciu epitaxiale tip *n*. Grosimea Si epi ≈ 15 μm.

$$h = \frac{m\lambda_1\lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \cdot \frac{1}{2(n_1^2 - \sin^2\theta)^{1/2}} = \frac{m\lambda_1\lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \cdot 0{,}148 \quad (5.16)$$

în care h este grosimea stratului epitaxial, μm; m — diferența dintre ordinele extremelor considerate (0,5; 1; 1,5 etc.); λ_1, λ_2 sînt lungimile de undă corespunzătoare la două extreme, maxime sau minime oarecare, μm; n_1 — indicele de refracție al stratului epitaxial de siliciu ($n_1 = 3{,}42$); θ — unghiul de incidență făcut de fasciculul de radiații IR cu stratul expitaxial ($\theta = 30°$).

Metoda măsurării dimensiunii defectelor de împachetare. Această metodă se aplică atît la straturile epitaxiale de tip de conductivitate opus față de substrat, cît și la cele avînd același tip de conductivitate ca substratul, pe un domeniu larg de rezistivitate [61]. Defectul de împachetare constă dintr-o deviație de la secvența normală de suprapunere a atomilor în cristal.

Dacă stratul epitaxial este corodat pentru determinarea grosimii prin această metodă, defectele de împachetare vor apărea drept poligoane pe suprafețele corodate. Forma poligoanelor depinde de orientarea substratului. Defectele de împachetare pe substraturile de orientare (111) au formă de triunghiuri echilaterale închise, separate sau intersectate sau porțiuni din aceste triunghiuri de exemplu linii drepte sau unghiuri. Defectele de împachetare pe substraturile de orientare (100) au formă de pătrate închise, separate sau intersectate, sau porțiuni din acestea. Plachetele de siliciu cu strat epitaxial sînt corodate un anumit timp (depinzînd de tipul de conductivitate, rezistivitate și orientarea stratului) de obicei aproximativ 30 secunde într-o soluție 1p HF conc. — 2p (50 CrO_3 în 100 ml H_2O) pentru relevarea defectelor de împachetare, care se observă apoi la un microscop de mărire mică prevăzut cu vizor gradat. Grosimea stratului este dată de relația:

$$h = 0{,}816\ l \text{ (pentru substraturi de orientare 111)} \quad (5.17)$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$h = 0{,}707\ l \text{ (pentru substraturi de orientare 100)} \qquad (5.18)$$

în care l este lungimea medie a laturii triunghiului respectiv pătratului (μm).

Metoda secționării oblice și colorării. Această metodă constă în secționarea oblică a probei astfel încît să se expună interfața care este delimitată prin corodare -colorare. Apoi proba este examinată prin interferometrie pentru a evalua grosimea stratului subțire (fig. 5.10).

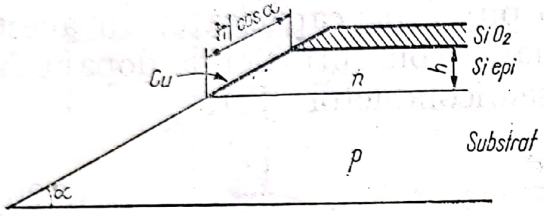


Fig. 5.10. Forma straturilor de Si epitaxial în metoda corodării oblice și colorării folosită la măsurarea grosimilor. Unghiul α se determină interferometric.

Metoda este foarte simplă, dar este distructivă, necesită găsirea unui procedeu adecvat de delimitare a interfeței, este imprecisă dacă suprafețele sînt netede sau dacă suprafața substratului și stratului nu sînt plate și paralele în zona măsurătorii. Grosimea minimă măsurabilă este de 3000 Å [62].

Metoda scobirii. Această metodă constă în scobirea unui șanț cilindric în proba depusă epitaxial, delimitarea interfeței prin corodare și colorare (fig. 5.11) și măsurarea la un microscop prevăzut cu ocular cu fir reticular a două variabile lineare (x și y) care permit calcularea grosimii d. Se aplică relația $d = \frac{xy}{2R}$, unde R este raza tamburului cilindric [63].

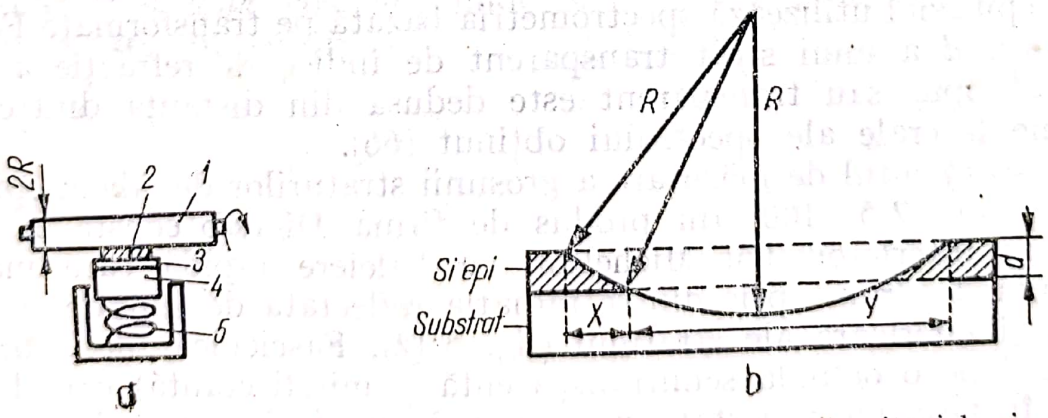


Fig. 5.11. Schema dispozitivului de scobire a plachetei epitaxiale și secțiunea transversală a scobiturii obținute:

1 — cilindru de scobire din oțel îmbibat într-o suspensie abrazivă; *2* — placheta de Si epitaxial; *3* — placă de sticlă; *4* — bloc de fixare; *5* — arc.

Metoda permite măsurarea unei grosimi minime de 2000 Å și este mai simplă decît metoda secționării oblice.

Metoda plachetei martor. Grosimea straturilor subțiri de siliciu epitaxial se deduce din grosimea stratului de siliciu policristalin depus simultan pe o plachetă martor acoperită cu Si_3N_4 conform formulei

$$d(\text{Si epi}) = d(\text{Si poli}) - 0{,}1\,\mu\text{m} \tag{5.19}$$

Corecția de 0,1 μm care trebuie scăzută din grosimea stratului de siliciu policristalin măsurată cu profilometrul (Talystep) se datorește asperităților suprafeței siliciului policristalin [64].

Metoda măsurătorilor capacitate-tensiune. Grosimea straturilor epitaxiale de siliciu (sau a straturilor policristaline) mai mici de 1 μm poate fi măsurată direct prin metoda măsurătorilor capacitate-tensiune ($C-V$) utilizînd o sondă de mercur și o punte de capacitate. În acest caz se aplică relația utilizată la determinarea concentrației de dopant N funcție de adîncimea x în materialul semiconductor (Si):

$$\frac{2U}{x^2} = \frac{Ne}{\varepsilon} \tag{5.20}$$

unde U este tensiunea continuă aplicată, ε constanta dielectrică a Si (11,8), e sarcina electronului.

De asemenea, adîncimea x este legată de capacitatea măsurată cu o punte de capacitate (la 2MHz) și un contact de mercur de rază A:

$$C = \varepsilon\pi A^2/x \tag{5.21}$$

Grosimea d a stratului epitaxial se poate determina citind valoarea x corespunzătoare tranziției $n-n^+$ [65].

Metodă spectroscopică bazată pe transformate Fourier. O metodă excelentă de determinare a grosimii straturilor subțiri în special de siliciu epitaxial utilizează spectrometria bazată pe transformate Fourier. Grosimea d a unui strat transparent de indice de refracție n pe un substrat opus sau transparent este dedusă din distanța dintre două maxime laterale ale spectrului obținut [66].

Instrumentul de măsurare a grosimii straturilor de siliciu epitaxial în domeniul 2,5—100 μm produs de firma Digilab constă în esență dintr-un interferometru Michelson cu baleiere rapidă care măsoară diferența de drum optic dintre radiația reflectată de suprafețele superioară și inferioară ale stratului (fig. 5.12). Fasciculele de radiații x și y cad pe o oglindă semitransparentă (semireflectantă) care le scindează în fascicule reflectate x_1 și y_1 și în fascicule transmise x_2 și y_2. Fasciculele reflectate cad pe o oglindă fixă iar cele transmise cad pe o oglindă mobilă și de la aceste două oglinzi fasciculele sînt apoi focalizate pe un detector.

Maximul central al interferogramei, ce redă amplitudinea semnalului funcție de distanță și este transformata Fourier a spectrului, se produce cînd oglinda mobilă se află la aceeași distanță de oglinda de scindare

ca oglinda fixă. Dacă oglinda mobilă se află mai aproape sau mai departe de oglinda de scindare cu distanța $L/2$ unde L este diferența de drum optic între radiația reflectată de cele două suprafețe ale stra-

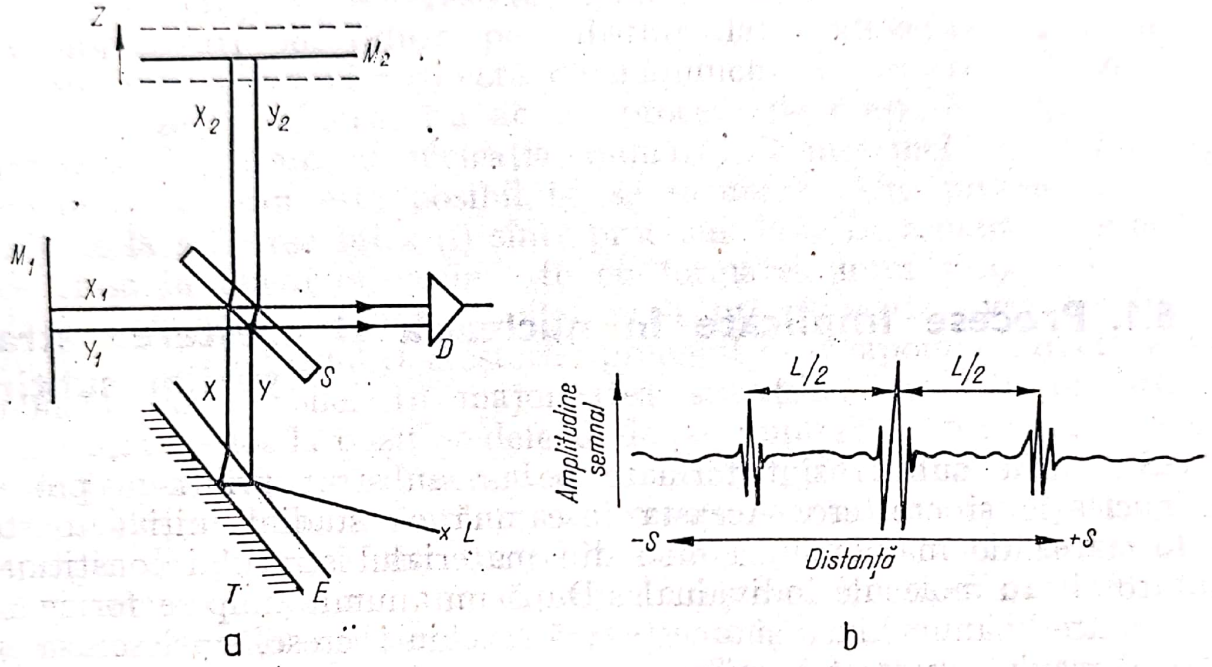


Fig. 5.12. Schema de principiu a interferometrului Digilab (*a*):
L — sursă de lumină; *S* — oglinda semitransparentă de scindare a radiațiilor; M_1 — oglinda fixă; M_2 — oglinda mobilă; *D* — detectorul; *T*—*E* — placheta de siliciu epitaxial. Interferograma obținută conține un maxim central și două maxime laterale situate la distanța $L = 2nd \cos \Phi'$ (*b*).

tului, vor apărea două maxime laterale situate de o parte și de alta a maximului central. Distanța dintre cele două maxime laterale L este proporțională cu grosimea și indicele de refracție al stratului epitaxial: $L = 2nd \cos \Phi'$, unde Φ' este unghiul de refracție al luminii în stratul subțire.

6. Procese de nucleație și creștere a straturilor subțiri

6.1. Procese implicate în nucleația și creșterea straturilor subțiri

Straturile subțiri sînt formate pe un substrat printr-un proces de nucleație și creștere. Aceasta înseamnă că stadiul inițial constă în formarea de mănunchiuri mici din materialul stratului constituite din atomi sau molecule individuale. După un anumit timp se formează mai multe mănunchiuri și aceste mănunchiuri cresc, coalescează și în final rezultă un strat continuu care apoi se îngroașă. Deoarece toate aceste procese pot avea loc concomitent, studiul nucleației straturilor subțiri nu poate fi separat în realitate de studiul general al creșterii cristalelor.

Procesele importante în nucleație și creștere sînt reprezentate schematic în fig. 6.1. Atomii sosesc din faza de vapori cu o rată R (atomi/cm$^{-2}\cdot$s^{-1}) și se acomodează pe suprafața substratului; coeficientul de acomodare (raportul dintre numărul de atomi rămași pe substrat și numărul total de atomi ce se lovesc de substrat) poate fi măsurat prin spectrometrie de masă și adesea are o valoare apropiată de unitate. Se formează un număr de atomi izolați n_1 (cm^{-2}) care difuzează pe substrat la temperatura T cu un coeficient de difuzie D (cm$^2\cdot$s^{-1}). Poate avea loc reevaporarea atomilor izolați, aceasta fiind determinată de timpul lor de rezidență mediu τ_a. Atomii adsorbiți pot dispărea și prin difuzie în substrat. Formarea de mănunchiuri mari, stabile, constituie o reacție în lanț care începe cu formarea de mănunchiuri mici (n_j cm^{-2}

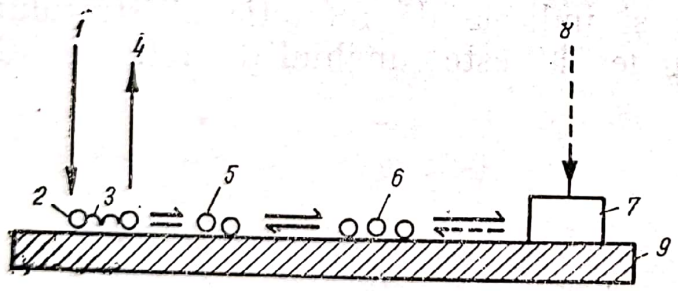


Fig. 6.1. Schema proceselor implicate în nucleația și creșterea straturilor subțiri pe un substrat:

1 — orientarea atomului spre substrat cu o rată de sosire R (cm^{-2}s^{-1}); *2* — atom acomodat pe suprafața substratului; *3* — difuzia pe suprafață a atomului, cu un coeficient de difuzie D (cm$^2\cdot$s^{-1}); *4* — reevaporarea atomului; *5* — formarea de mănunchiuri metastabile, de dimensiuni j; *6* — formarea de mănunchiuri stabile de dimensiune i; *7* — depunere; *8* — izbire directă de stratul depus; *9* — substratul aflat la temperatura T avînd N_0 poziții/cm^2.

de dimensiune j cu energia de legătură E_j) care pot fi instabile. Peste o anumită dimensiune critică, creșterea devine mai probabilă decît descreșterea și toate mănunchiurile mai mari pot fi considerate stabile, chiar dacă unii atomi le părăsesc în timpul procesului de creștere. La creștere își aduc contribuția mai multe procese. Atomii izolați pot difuza pe substrat alăturîndu-se la mănunchiurile stabile sau prin lovire directă de mănunchiurile în creștere pot să se încorporeze în acestea. Cu aceste procese de creștere simple care au loc în același timp cu nucleația, numărul de mănunchiuri stabile $n_x(t)$ poate crește sau este posibil să se satureze. Alte procese care contribuie la scăderea lui $n_x(t)$ sînt: procesul de unire a două mănunchiuri ce cresc în imediata vecinătate cu formarea unui singur mănunchi; dacă mănunchiurile sînt mobile, acest proces poate avea loc într-un stadiu mai timpuriu al creșterii; procesul de evaporare directă a mănunchiurilor stabile. În majoritatea situațiilor practice importante, nucleația are loc la pozițiile defecte de pe suprafața substratului. Aceste defecte pot influența procesul de nucleare prin: accelerarea procesului de nucleație prin asigurarea de poziții pentru atomii izolați ce au energie de adsorbție mai mare decît E_a, crescînd astfel valoarea n_1, cînd reevaporarea este importantă; creșterea energiei de legătură E_i a mănunchiurilor critice și influențarea constantelor de difuzie efective ale atomilor izolați și mănunchiurilor. Totuși studiul procesului de nucleație trebuie să pornească de la studiul nucleației uniforme bidimensionale, adică nucleația pe un substrat perfect, conținînd N_0 (cm^{-2}) poziții de energie de adsorbție egală, apoi urmărindu-se nucleația tridimensională indusă de defecte. Studiul calitativ și cantitativ al proceselor de nucleație și creștere avansează pe măsura obținerii de noi date experimentale, utilizînd metodele microscopiei electronice de înaltă rezoluție, microscopiei de cîmp ionic, spectrometriei de masă etc. În același timp s-a elaborat o teorie atomistică a nucleației, deoarece teoria nucleației clasice (teoria termodinamică) nu este adecvată tratării cineticii nucleației straturilor subțiri. Aceasta deoarece dimensiunea mică a mănunchiului critic (care conține deseori numai 1 sau 2 atomi) face neadecvată utilizarea variabilelor termodinamice clasice (de exemplu, energia liberă de suprafață, raza mănunchiului critic) pentru descrierea procesului de nucleație. De aceea, în locul teoriei nucleației clasice se preferă teoria atomistică [67].

6.2. Teoria atomistică a proceselor de nucleație și creștere a straturilor subțiri

Tratarea detaliată a proceselor de nucleație și creștere se face pornind de la aprecierea calitativă a diverselor regimuri de condensare ce pot apărea în nucleația și creșterea cristalelor pe un substrat. Energia

de legătură E_j a unui mănunchi j nu depinde doar de energia E_2 a unei perechi de atomi pe substrat, totuși într-o primă aproximație putem considera că energiile de legătură ale mănunchiurilor sînt calculabile pe baza însumării legăturilor cele mai apropiate (învecinate). Cu această presupunere simplificatoare, atît E_j cît și energia de adsorbție a atomilor deasupra materialului condensat, se exprimă numai funcție de E_2. Astfel cele trei energii de activare importante E_a (energia de adsorbție a unui atom izolat pe substrat), E_2 (energia unei perechi de atomi pe substrat) și E_d (energia de difuzie a atomilor), împreună cu variabilele experimentale R și T, determină regimul observat (fig. 6.2.

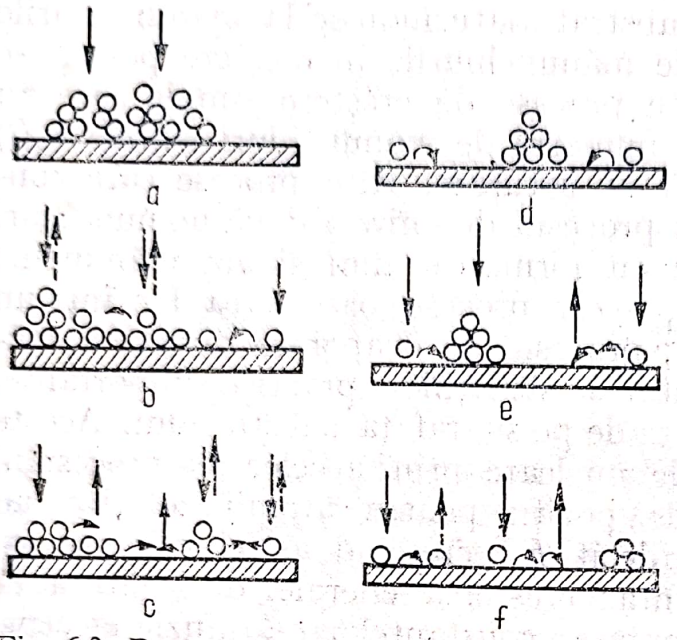


Fig. 6.2. Regimurile nucleației și creșterii straturilor subțiri pe un substrat:

a — regimul de obținere a unui strat amorfe în care atomii rămîn în poziția în care sosesc, care se realizează la temperaturile T joase și la ratele de sosire ale atomilor R mari, în condiția $R/N_0^2 D \gtrsim 1$; *b* — regimul creșterii strat cu strat, caracterizat de condițiile $R/N_0^2/D \ll 1$ și $E_a \gtrsim E_a'$ (E_a energia de adsorbție a atomilor la substrat, E_a' energia de adsorbție a unui atom pe un monostrat de condensat); *c* — regimul adsorbției de echilibru, în care $E_a \geqslant E_a'$ dar temperatura T este mai mare sau rata de sosire R mai mică decît în regimul creșterii strat cu strat; *d* — regimul formării stratului din mănunchiuri tridimensionale, $E_a' > E_a$, E_a/kT mare (temperatura joasă), condensarea este completă *e* — regim de formare a stratului din mănunchiuri tridimensionale, $E_a' > E_a$, dar la temperaturi mari (E_a/kT mic,) condensarea este incompletă; *f* — regimul nucleației posibile numai la defectele de pe substrat (E_a/kT sau $\frac{E_a}{kT}$ foarte mică).

Regimul corespunzător temperaturilor cele mai scăzute și vitezelor de sosire pe substrat cele mai ridicate, redat în fig. 6.2 *a* se poate descrie prin condiția $N_0^2 D \gtrsim 1$ care înseamnă că atomii rămîn chiar în locul în care sosesc, toate celelalte procese fiind neimportante. Se formează un aranjament neregulat de atomi și dacă atomii au legături direcționale, stratul va trebui să fie amorf. Exemple de acest tip sînt depunerile elementelor din grupa IV (Si, Ge) și a oxizilor SiO_2 etc.

Al doilea regim (fig. 6.2, *b*)îl constituie creșterea strat cu strat și este caracterizat de $R/N_0^2 D \ll 1$ și $E_a \gtrsim E_a'$ unde E_a' este energia de adsorbție a unui atom pe un monostrat de condensat. Temperatura trebuie să fie destul de scăzută, astfel ca straturile bidimensionale să poată crește chiar dacă atomii izolați se pot reevapora. În cazul cînd rețeaua materialului depus nu se potrivește exact cu cea a substratului, pot fi încorporate, pe măsura avansării creșterii, dislocații de nepotrivire și se pot forma straturi de tranziție speciale. Acest tip de creștere apare în multe cazuri de autoepitaxie (de exemplu Si pe Si) și în cazurile cînd materialul stratului subțire este legat mai puțin

Scanned with OKEN Scanner

puternic de el însuși decît de substrat. Regimul exact observat depinde de modul de descreștere a lui E pe măsura depunerii straturilor succesive. Creșterea strat cu strat cea mai simplă are loc dacă E'_a descrește monoton la o valoare adecvată adsorbției materialului depus pe substratul masiv.

Al treilea regim (fig. 6.2, *c*) este regimul apropiat de adsorbția de echilibru. Se aplică aceeași restricție ca și în cazul anterior $E_a \gtrsim E'_a$, dar temperatura T este mai mare sau rata de sosire pe substrat R este mai mică. În acest regim, cel puțin la straturile superioare, atomii se reevaporă suficient de repede, astfel încît creșterea stratului are loc numai pînă la o anumită grosime. În plus, însăși straturile devin instabile și se evaporă în două dimensiuni, paralel cu substratul.

În regimurile din fig. 6.2, *d*—*e* stratul se formează inițial în formă de mănunchiuri tridimensionale pe substratul neacoperit. Mărimile relative ale lui E_a și E'_a sînt inversate față de cele două regimuri anterioare. Astfel pentru condiția $E'_a > E_a$, mănunchiurile vor avea o formă tridimensională chiar de la începutul creșterii, această condiție fiind satisfăcută în cazul depunerii metalelor pe izolatori. Preferința metalelor de a se lega de ceilalți atomi metalici și nu de substrat duce la producerea de mănunchiuri aproape sferice. În acest caz pentru multe sisteme metal/izolator $E'_a \gg E_a$. Această condiție face posibilă înțelegerea faptului că însuși mănunchiurile pot fi mobile, deoarece ele sînt foarte slab legate de substrat. În regimul din fig. 6.2, *d* toți atomii condensează chiar în faza inițială. Aceasta are loc dacă viteza de formare de mănunchiuri noi sau pierderea de atomi din mănunchiurile existente este rapidă comparativ cu viteza reevaporării. În fig. 6.2, *e* condensarea este incompletă. Atomii adsorbiți izolați se reevaporă de pe substrat dar se alipesc dacă se alătură unui mănunchi fie prin difuzie fie prin ciocnire directă. Astfel ultimele două situații reprezintă regimul de temperatură scăzută și înaltă al aceluiași sistem.

Dacă E'_a/kT sau E_a/kT au valori foarte mici, nucleația va fi imposibilă pe un substrat perfect (fig. 6,2, *f*). În acest regim, influența pozițiilor defecte de pe suprafața substratului va fi foarte puternică. În principal are loc o creștere a lui E_a și/sau E_i la pozițiile defecte.

Sînt posibile și regimuri intermediare celor prezentate, provenind din nerespectarea, în practică, a relațiilor simple dintre E_a, E'_a, E_i și E_2.

Un regim deosebit de important poate apărea dacă E'_a scade sub valoarea adecvată pentru un strat infinit după depunerea unui număr finit de straturi. În acest caz creșterea începe în regimul strat cu strat (fig. 6.2, *b*), apoi deasupra straturilor formate pot nuclea cristale tridimensionale. Acest regim este denumit regimul Stranski — Krastanov.

S-au elaborat descrieri cantitative ale cazurilor ilustrate în fig. 6.2. Regimul de creștere strat cu strat (pentru primul strat), regimurile de nucleație tridimensională de temperatură joasă și scăzută, precum și

Scanned with OKEN Scanner

nucleația indusă de defecte pot fi descrise de teoria cinetică dezvoltată de Walton și perfecționată ulterior. Aceasta descrie procesele de nucleație mai satisfăcător decît teoria clasică termodinamică a nucleației, deși aceasta din urmă a fost extinsă și la studiul nucleației unor procese de depunere chimică din vapori (reacții de reducere sau de descompunere).

Procesul de nucleație se descrie cantitativ pe baza teoriei cinetice, încorporarea atomilor într-un mănunchi în creștere fiind în multe privințe similară unei reacții chimice (polimerizare), în care unități de dimensiune mică (de obicei atomi izolați sau monomeri) sînt adăugate la entități moleculare ce au diverse dimensiuni. Descrierea cantitativă a acestor procese se poate reda pe baza limbajului cineticii chimice, formulînd ecuațiile de viteză pentru densitățile de mănunchiuri n_j ale mănunchiurilor de diferite dimensiuni ($1 \leqslant j < \infty$), care exprimă modificarea în timp a lui n_j, funcție de diferite procese posibile.

6.3. Metode experimentale de studiu al nucleației

Principalele metode de studiu al nucleației constau în: măsurarea fluxurilor de atomi desorbiți prin tehnicile spectrometriei de masă și fasciculelor moleculare; observarea mobilității atomilor izolați și a interacției dintre atomi prin microscopie de emisie ionică/electronică în cîmp; observarea densității mănunchiurilor și morfologiei creșterii prin microscopie electronică de înaltă rezoluție.

Metoda spectroscopiei de masă a fasciculelor moleculare. Metoda permite cunoașterea cineticii de interacție dintre speciile aflate în fază de vapori și suprafața substratului care este de importanță deosebită pentru înțelegerea mecanismului nucleației și creșterii din fază de vapori a straturilor subțiri. Această metodă deosebit de utilă de obținere de date asupra cineticii de suprafață se bazează pe folosirea unui fascicul molecular de atomi sau molecule neutre (10^{11}—10^{16} molecule $cm^{-2} \cdot s^{-1}$) care este dirijat la suprafața substratului, iar fluxul care se desoarbe este detectat într-un spectrometru de masă, determinările experimentale efectuîndu-se într-un vid ultraînalt (10^{-10} torr). Prin această metodă se pot măsura coeficienții de acomodare termică; duratele de viață pe suprafață, coeficienții de alipire, energii de desorbție și ordinele de reacție în diverse sisteme.

Metoda detectării prin spectrometrie de masă a fasciculelor moleculare a fost aplicată cu succes de exemplu la studiul pirolizei SiH_4. Creșterea siliciului are loc conform unui model în trepte, care presupune încorporarea atomilor de siliciu într-o treaptă atomică, dacă aceștia difuzează la marginea treptei înainte de a se desoarbe.

Metoda microscopiei de emisie de ioni sau electroni în cîmp. Permite observarea atomilor individuali, deplasarea acestora, formarea de mănunchiuri, care și ele se deplasează, se rearanjează, se disociază. Limi-

Scanned with OKEN Scanner

tele metodei aflată în dezvoltare constau în suprafața mică observată (100 Å^2) și faptul că este aplicabilă doar la anumite materiale ca de pildă metale refractare cu punct de topire ridicat. În regimul creșterii strat cu strat (bidimensionale) se formează nuclei bidimensionali pe substrat, care pot fi văzuți direct numai cu microscopul de emisie de ioni în cîmp sau cu microscopul de emisie de electroni în cîmp, în condițiile observării unei suprafețe foarte mici a substratului. Microscopia de ioni în cîmp servește la studiul atomilor individuali în astfel de nuclee mici și pentru studiul aranjamentelor detaliate ale atomilor în primele cîteva straturi. Microscopia de emisie de electroni în cîmp a permis efectuarea unor numeroase studii asupra acestui regim. Componentele esențiale ale unui microscop de emisie electroni/ioni în cîmp sînt următoarele: un ecran fluorescent, un emiter cu vîrf ascuțit răcit la temperaturi foarte joase, un sistem de creare a unei diferențe de potențial de pînă la 30—50 kV între emiter și ecran, care asigură un cîmp electrostatic mare la suprafața emiterului și o pompă pentru obținerea unui vid ultraînalt.

Metoda microscopiei electronice de transmisie de înaltă rezoluție. Este cea mai utilă metodă existentă în prezent pentru studiul proceselor de nucleație. Îndeosebi cînd mănunchiurile cresc în formă de insule tridimensionale compacte, se pot obține date referitoare la densitatea și dinamica mănunchiurilor stabile. Metoda s-a aplicat și la studiul creșterii straturilor semiconductoare. Astfel nucleația Si pe Si s-a studiat dintr-un fascicul molecular de silan.

6.4. Nucleația și creșterea straturilor subțiri depuse chimic din vapori

În cazul formării pe un substrat a straturilor subțiri prin metoda depunerii chimice din vapori, se pot întîlni în general toate regimurile de condensare prezentate (fig. 6.2).

6.4.1. Regimul creșterii strat cu strat

Teoria cinetică existentă în prezent a fost elaborată în special pentru descrierea nucleației și creșterii mănunchiurilor pe un substrat curat, pe care mănunchiurile stabile au o formă tridimensională compactă. Elaborarea unei teorii în cazul regimului creșterii strat cu strat care se observă adeseori în DCV, întîmpină următoarele dificultăți importante: inexistența unei tehnici microscopice generale pentru studiul distribuției spațiale a nucleelor în cadrul primului din aceste monostraturi pe o zonă suficient de mare; primele straturi pot exista sub formă de aliaj sau compus de suprafață ce ar necesita o descriere teoretică specific chimică; stadiile de nucleație și de creștere nu sînt bine

Scanned with OKEN Scanner

separate în regimul creșterii strat cu strat, în timp ce primul strat a trecut de stadiul de coalescență, al doilea strat va nuclea deasupra primului; în general, nucleația pe straturile superioare va fi totdeauna la concurență cu creșterea ce are loc în pozițiile nodale și marginale existente; în multe cazuri practice, la depunerea straturilor de Si pe substraturi de Si etc., dacă depunerea nu este făcută la temperaturi foarte mari, nu se va observa practic stadiul de nucleație, stratul va crește uniform încorporînd defecte și/sau dislocații de nepotrivire pentru a se adapta substratului, dar nucleația este neimportantă.

Imperfecțiunile pot juca un rol dominant în nucleația și creșterea straturilor, inclusiv a celor DCV. Astfel, mănunchiuri stabile mici, care cu mare dificultate ar nuclea în orice loc pe substrat, se formează pe neregularitățile suprafeței substratului, precum și pe defectele acesteia (trepte de clivare, marginile găurilor de corodare, dislocații, defecte punctiforme izolate ca de pildă impurități, vacanțe superficiale, defecte create prin bombardament electronic sau ionic). Se observă de obicei că dislocațiile și defectele de împachetare prezentate în substrat sînt încorporate în straturile ce cresc din vapori în regimul strat cu strat.

Legătura dintre mecanismele de nucleație și epitaxie a fost intens studiată în vederea producerii de straturi epitaxiale de bună calitate. Au fost considerate cazurile creșterii prin formare de insule (mănunchiuri) și creșterii strat cu strat. În cazul creșterii cu formare de insule s-a stabilit că epitaxia este un fenomen ce are loc după nucleație. Într-adevăr, dimensiunea critică a nucleului format dintr-un atom este cea mai obișnuită, iar mănunchiurile ce din punctul de vedere al nucleației sînt destul de stabile, se pot reorienta și deplasa pe substrat. În regimul creșterii strat cu strat, epitaxia rezultă aproape în toate împrejurările, cu condiția ca suprafața substratului să fie destul de curată. În acest regim substratul are o influență foarte puternică asupra formei stratului produs și stratul în creștere își alege cea mai bună orientare (adică în mod necesar epitaxială) în care să se formeze.

Cauzele datorită cărora impuritățile (chiar în concentrație extrem de mică) pot distruge creșterea netedă, strat cu strat, sînt multiple. Impuritățile pot influența cinetica de nucleație sau creșterea ulterioară prin reducerea energiei de legătură în pozițiile nodale sau prin favorizarea formării maclelor sau defectelor de împachetare. În cazul Si—Si, explicația o constituie otrăvirea creșterii (datorită adsorbției impurităților) la pozițiile nodale de la marginile straturilor în creștere. Pentru a se distruge chiar creșterea epitaxială, trebuie să existe o cantitate suficientă de defecte sau impurități. În cazul creșterii strat cu strat, se poate distruge creșterea epitaxială prin influențarea procesului de creștere într-un stadiu ulterior de către impuritățile sau defectele încorporate în stratul în creștere. Totuși straturile inițiale sînt forțate să se lege epitaxial de substrat, dacă difuzia de suprafață este destul de rapidă, astfel încît să nu aibă loc creșterea unor straturi amorfe.

Scanned with OKEN Scanner

6.4.2. Regimul creșterii prin formare de straturi de tranziție

De mare importanță practică în depunerile DCV de straturi epitaxiale, este problema referitoare la regiile de tranziție (sau straturile de tranziție) de la interfața strat-substrat. Regiunea de tranziție se formează între strat și substrat din fazele marginale de soluții solide din substrat și din strat, formate respectiv de atomii depuși și de atomii substratului. Deoarece în multe aplicații practice este nevoie de o modificare bruscă a proprietăților la trecerea de la strat la substrat, se pune problema împiedicării formării acestor straturi de tranziție [68].

Factorii care cauzează formarea straturilor de tranziție în straturile epitaxiale (fig. 6.3) pot fi împărțite în trei grupe: influența substratului, influența particularităților proceselor de creștere și influența modificărilor fazei de vapori inițiale.

Influența substratului care are un rol decisiv în formarea straturilor de tranziție, este evidențiată de următorii factori principali: nepotrivirea rețelelor cristaline ale stratului și substratului; diferența dintre modulele de elasticitate ale stratului și substratului care favorizează formarea dislocațiilor de nepotrivire; orientarea cristalografică a suprafeței substratului și imperfecțiunile datorate prelucrării mecanice a corodării acestuia; difuzia atomică a impurităților și a unor constituenți ai compușilor din substrat; variația stărilor impurităților din substrat și de pe suprafața acestuia, datorită tratamentului termic înainte de depunerea stratului.

Procesele de creștere care influențează formarea unui strat de tranziție sînt: nucleația tridimensională în stadiul inițial al creșterii filmului epitaxial; variația microreliefului suprafeței filmului și coeficientului de captare a impurităților în timpul creșterii; îmbunătățirea structurii filmului cauzată de grosime datorită conservării orientării preferențiale și recristalizării; dinamica defectelor (dislocațiilor); apariția de procese de relaxare în timpul creșterii stratului (formarea de defecte de împachetare etc.); difuzia impurităților din strat în substrat.

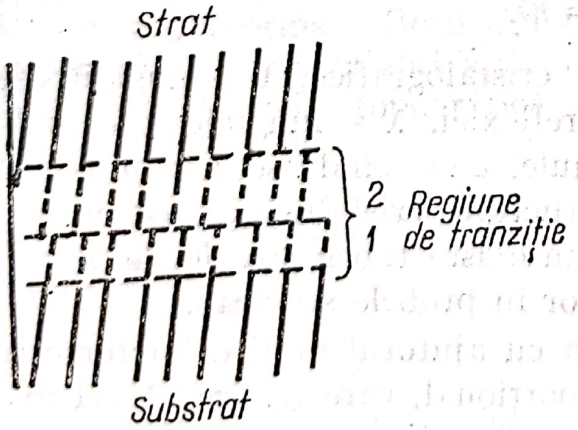


Fig. 6.3. Formarea unei regiuni de tranziție între strat și substrat din fazele marginale de soluții solide ale substratului (*1*) și stratul (*2*).

Acțiunea modificărilor în faza de vapori inițială constă în: modificarea presiunilor parțiale ale componentelor amestecului de gaze; modificarea concentrației impurităților dopante sau a celor de fond; autodoparea și sărăcirea sursei pe măsură ce crește depunerea pe substrat; variația în timp a acțiunii cîmpurilor externe: electromagnetice, termice, gravitaționale, radiative.

Scanned with OKEN Scanner

7. Structura straturilor subțiri

7.1. Metode de studiu al structurii straturilor subțiri [3, 69]

Difracția razelor X. Este o metodă de analiză structurală deosebit de precisă, prezentînd numeroase avantaje. Astfel ea necesită cantități foarte mici de probă, este foarte rapidă și nedistructivă. Cu ajutorul difracției razelor X se poate determina atît compoziția de fază a probei studiate, cît și caracteristicile structurale ale fiecărei faze în parte. Metoda se bazează pe faptul că razele X pot suferi fenomene de difracție la fel ca și razele luminoase. Se utilizează în acest scop ca rețele de difracție cristale, întrucît acestea au constantele reticulare de același ordin de mărime cu lungimea de undă a razelor X, fiind realizate astfel condițiile necesare pentru ca fenomenul de difracție să se producă. Figurile de interferență care se observă la difracția razelor X în cristale pot fi privite ca rezultatul interferenței razelor reflectate de diferite plane paralele între ele, în care se găsesc atomii rețelei cristaline. Condiția de obținere a maximelor de difracție este:

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{7.1}$$

unde d este distanța dintre planele cristalografice, θ — unghiul de incidență al razelor X, n — ordinul reflexiei, λ — lungimea de undă a razelor X. Cu ajutorul acestei formule, cunoscîndu-se λ și θ se pot determina parametrii de rețea și structura cristalină a compusului analizat. Pentru fiecare compus cristalin există tabelate valorile distanțelor d, ceea ce permite identificarea lor în probele studiate.

Difractogramele (fig. 7.1) se obțin cu ajutorul unui difractometru prevăzut cu goniometru și contor proporțional, care utilizează cel mai adesea radiația K_α a cuprului. Straturile subțiri a căror structură se determină cu raze X trebuie să aibă o grosime suficientă (0,1—1 μm, depinzînd de natura stratului), Straturile sînt amorfe dacă difractograma conține doar maximele de difracție corespunzătoare suportului (în cazul unui suport cristalin) sau nu conține nici un maxim de difracție (în cazul unui suport amorf).

Scanned with OKEN Scanner

Metoda topografiei de difracție cu raze X. Numită și metoda microscopiei de difracție cu raze X această metodă este utilizată pentru observarea nedistructivă a defectelor și tensiunilor de la suprafața straturilor subțiri. Topografia de difracție cu razele X folosește două procedee fundamentale, unul se bazează pe efectele de extincție care atenuează fasciculul primar de raze X, iar celălalte se bazează pe un efect de transmisie anormală. Capacitatea de difracție a unui cristal perfect este de aproximativ două ordine de mărime mai scăzută decît a unei rețele imperfecte. Astfel imaginea de difracție sau topografia produsă de un cristal perfect ce conține regiuni imperfecte va prezenta un contrast de extincție corespunzător acestor regiuni. Transmisia anormală este un efect ce depinde în special de accentuarea transmisiei și mai puțin de atenuarea transmisiei fasciculului primar. Instrumentația de topografie de difracție cu raze X conține: un generator de raze X care furnizează fotonii ce vor sonda porba, o cameră pentru colimarea razelor X, orientarea probei și baleierea mecanică a probei de studiat și un mijloc de transpunere în imagini și de identificare a defectelor și distorsiunilor rețelei. Montajele experimentale folosite pentru obținerea topografiilor de raze X sînt de obicei de trei tipuri, utilizînd metoda reflexiei Berg—Barrett, metoda transmisiei Berg—Barrett și metoda transmisiei anormale Bormann (fig. 7.2). În toate metodele, regiunile imperfecte ale cristalului apar pe topografii drept efecte de contrast fotografic. Metoda topografică prezintă avantajul observării imper-

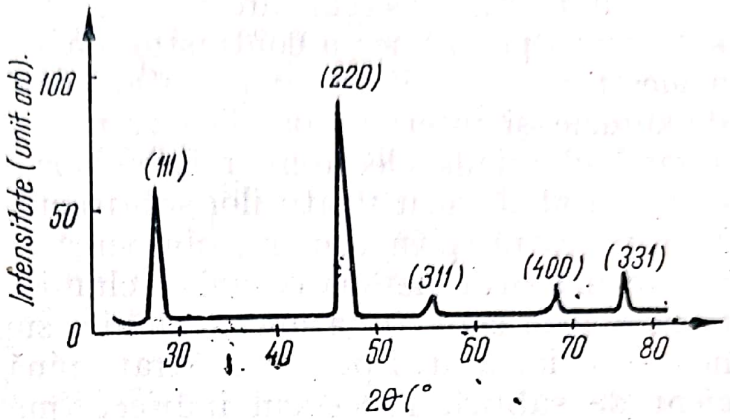


Fig. 7.1. Curba de difracție a razelor X (difractogramă) obținută pentru straturile de siliciu policristalin.

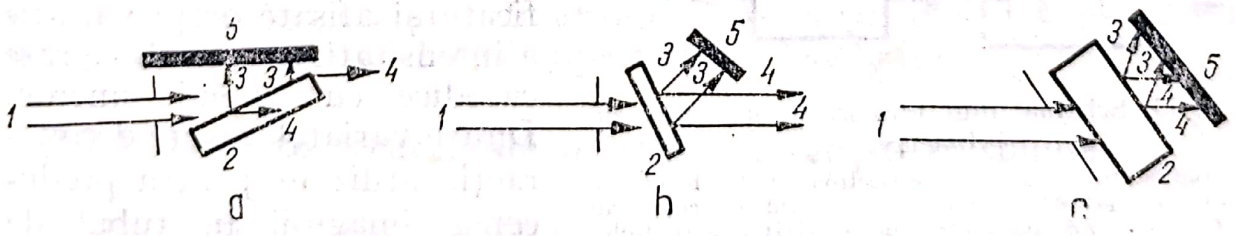


Fig. 7.2. Montaje experimentale utilizate în topografia de raze X:
a — metoda reflexiei Berg-Barrett; *b* — metoda transmisiei Berg-Barrett; *c* — metoda transmisiei anormale Bormann; *1* — fascicul de raze X; *2* — proba; *3* — raze difractate; *4* — raze transmise; *5* —placă fotografică.

fecțiunilor pe o suprafață mare a probei cercetate cu o rezoluție relativ mare de circa 100 Å. Această metodă a fost folosită cu succes în studiul a numeroase straturi subțiri homoepitaxiale (Si, GaP, GaAs etc.) și heteroepitaxiale (GaAs pe Ge etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Metoda microscopiei electronice de transmisie. Folosită pe scară largă în scopul obținerii de date asupra morfologiei și structurii straturilor subțiri, metoda se aplică printr-un procedeu direct și un procedeu indirect. Procesul direct de microscopie electronică de transmisie se bazează pe obținerea contrastului atît datorită absorbției diferențiate a electronilor în diverse regiuni ale probei, cît și mai ales pe efectele de difuzie și interferență ale electronilor. Datorită puternicei absorbții a fasciculului de electroni, microscopia electronică prin transmisie nu este aplicabilă decît straturilor subțiri cu grosimea de circa 100—5 000 Å. Este necesară, prin urmare, obținerea unor probe fără suport, care se pot realiza prin metoda corodării chimice cu jet. Aceasta constă în înlăturarea prin corodare a unei regiuni a suportului substrat și, dacă este nevoie, chiar a unei părți din strat, pînă la obținerea unei probe suficient de subțiri. Procedeul indirect (metoda replicilor) se bazează pe așezarea unor pelicule subțiri, de obicei de carbon sau materiale organice, pe suprafața probei, care primesc relieful acesteia. Pentru mărirea contrastului imaginii se depune în vid pe replica obținută, pelicule metalice de Cr, Au, Pt sau Pd. Puterea de rezoluție a microscopiei electronice de transmisie este de ~ 10 Å, nefiind depășită de nici o altă metodă.

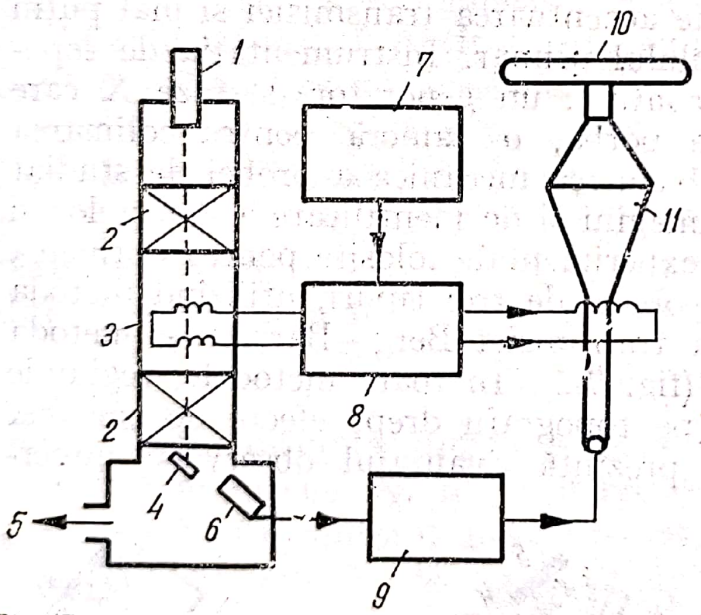


Fig. 7.3. Schema unui microscop electronic de baleiaj:

1 — tun electronic; *2* — lentile electronice; *3* — bobine de baleiaj; *4* — probă; *5* — spre pompa de vid *6* — colectorul de electroni; *7* — generatorul de baleiaj; *8* — controlul măririi; *9* — amplificator video; *10* — cameră fotografică; *11* — tub de afișare.

Microscopia electronică de baleiaj. Permite examinarea morfologiei suprafeței stratului subțire. Schema microscopului electronic de baleiaj este prezentată în fig. 7.3. În acest instrument, un fascicul focalizat de electroni de energie înaltă baleiază suprafața probei. Efectele interacției fasciculului primar de electroni incidenți cu materialul probei sînt culese de detectori adecvați, amplificate și afișate drept variație a intensității pe un tub cu raze catodice cu baleiaj sincron. Dintre variatele efecte de interacție utilizate pentru producerea imaginii în tubul de afișare cu raze catodice, metoda cea mai folosită, utilizează electroni secundari emiși de suprafața probei. Metoda microscopiei electronice de baleiaj prezintă avantaje deosebite: rezoluție bună, contrast și mărire mari, preparare simplă a probelor etc. Microscopia electronică de baleiaj permite evidențierea defectelor de creștere existente în straturile subțiri ca de pildă găuri, incluziuni, rupturi etc.

Scanned with OKEN Scanner

Difracția de electroni. Prezintă unele avantaje importante față de difracția de raze X, ca: intensitatea liniilor de difracție este mai mare, posibilitatea obținerii diagramelor de difracție de la straturi foarte subțiri etc. Principiul difracției electronilor este același cu al difracției razelor X. În cazul unei probe cristaline, fasciculul de electroni va fi împrăștiat sub diferite unghiuri care satisfac relația Wulff — Bragg, obținîndu-se pe placa fotografică inele de difracție. Metoda permite determinarea dimensiunii cristalitelor din straturile subțiri, precum și caracterul lor amorf sau cristalin. De asemenea, din variația unghiulară a intensității fasciculului electronic difuzat, se poate deduce poziția, numărul și tipul de atomi ce înconjoară un atom dat existent în stratul subțire.

Microscopia optică. Este, de asemenea, mult folosită pentru obținerea informațiilor despre topografia suprafeței stratului, tipul de defecte și densitatea lor etc. Aceste date se obțin cu ajutorul microscoapelor optice de tip metalografic care utilizează următoarele moduri de observare a suprafeței probelor: în cîmp luminos sau întunecos; lumină albă sau polarizată, cu sau fără contrast de interferență, în lumină monocromatică din domeniul vizibil ultraviolet sau infraroșu al spectrului etc.

7.2. Defecte structurale în straturile subțiri

Defectele structurale apar în mod normal în orice strat subțire. O deosebită importanță o prezintă cunoașterea tipului și concentrației acestor defecte, cauzele apariției acestora, metoda de a le examina, precum și metoda de a minimaliza diverse efecte ale variabilelor de proces ce conduc la apariția defectelor. Imperfecțiunile structurale se pot clasifica, depinzînd de criteriul utilizat, în: imperfecțiuni care apar în straturi subțiri cristaline și în straturi subțiri amorfe; imperfecțiuni de natură structurală și chimică; imperfecțiuni inițiale apărute datorită procesului de depunere și induse de procesele ulterioare de tratament; imperfecțiuni nelocalizate, care apar datorită proprietăților generale ale stratului și imperfecțiuni localizate.

7.2.1. Defecte structurale în straturi subțiri cristaline

Defectele structurale în straturile subțiri cristaline se pot clasifica în: defecte structurale sau defecte de rețea cristaline (reticulare); defecte chimice.

În categoria defectelor reticulare se includ, după forma lor geometrică, defecte punctiforme, defecte liniare (dislocații), defecte bidimensionale (defecte de aranjare și granițe între cristalite) și defecte de volum. Defectele de natură chimică constau în impurități și în abateri de la compoziția chimică. Acest tip de defecte se evidențiază de obicei prin analiza stratului.

Defectele reticulare punctiforme constau în modificarea poziției unor atomi față de nodurile rețelei cristaline. Ele se împart în vacanțe, adică lipsa atomilor din nodurile rețelei; atomi interstițiali, adică atomi aflați în cristal în poziții dintre nodurile ocupate

Scanned with OKEN Scanner

ale rețelei; defecte tip Frenkel, în care există atomi interstițiali proveniți din nodurile rețelei care rămîn libere; defecte tip Shottky ce constau în crearea unei vacante prin transportul unui atom din nod la suprafața cristalului. În straturile subțiri monocristaline sau policristaline se găsesc diferite tipuri de defecte punctiforme caracteristice fiecărui tip de material. Acestea depind de tipul suportului, de condițiile de creștere ale stratului subțire, de natura chimică a stratului subțire.

Defecte structurale liniare (dislocații; de margine și elicoidale) apar atît la straturile epitaxiale cît și la cele policristaline. Ele provin din neconcordanța dintre constantele de rețea ale stratului și substratului, precum și datorită diferenței dintre coeficientul de dilatare termică al stratului și cel al substratului. Cauzele care pot duce la apariția dislocațiilor în timpul creșterii straturilor subțiri sînt: deformările plastice datorită acțiunii tensiunilor termice la interfața strat substrat; variațiile vitezei de depunere; propagarea dislocațiilor din suport în strat, etc.

Defectele de aranjare (împachetare) a straturilor cristaline sînt abateri în ordinea de aranjare (suprapunere) a planelor cristaline. Straturile subțiri policristaline sau monocristaline conțin numeroase defecte de împachetare. Cauzele apariției acestora constau în ocuparea de către atomii rețelei a unor poziții necorespunzătoare în timpul creșterii, datorită defectelor mecanice ale suprafeței suportului, neregularităților de pe suport, etc. Prezența și efectele defectelor de împachetare au fost studiate intens în cazul straturilor subțiri homoepitaxiale de siliciu.

Granițele între cristalite sînt defecte reticulare bidimensionale, care apar în straturile subțiri policristaline. Straturile subțiri metalice și semiconductoare se prezintă și sub formă policristalină, adică sînt formate prin unirea unui număr mare de cristale sau granule cristaline de dimensiuni și orientări cristalografice diferite, între care există suprafețe de contact de diverse forme depinzînd de condițiile de obținere.

Defectele de volum cele mai întîlnite în straturile subțiri cristaline sînt microporii și microfisurile. Ele apar în special datorită împiedicării procesului de nucleație și creștere de diverși contaminanți, respectiv datorită tensiunilor dintre strat și substrat.

7.2.2. Defecte structurale în straturi subțiri amorfe

Straturile subțiri amorfe au o structură internă caracterizată prin lipsa oricărei periodicități o pozițiilor atomice. Defectele localizate din straturile amorfe dielectrice se pot împărți în defecte de rețea (găuri în formă de ac, microfisuri, microcristalite etc.) și defecte de natură chimică (particule contaminante provenind din produși de reacții sau praf, particule străine încorporate în rețea, bule de gaz, precipitate). Detecția și caracterizare defectelor localizate în straturile amorfe dielectrice se face cu ajutorul metodelor mecanice, optice, electrice, electronice, chimice, inclusiv prin utilizarea metodelor de analiză a compoziției locale [70, 71].

Metodele mecanice se împart în metoda trasării profilului suprafeței și metoda secționării.

Metodele optice care se utilizează pentru caracterizarea defectelor sînt: microscopia în cîmp luminos, în cîmp întunecos, microscopia cu contrast de fază, microscopia cu contrast de interferență diferențial Normarski, interferometria cu fascicule multiple și difuzia luminii.

Metodele electrice utilizate sînt următoarele: metoda măsurării străpungerii dielectrice; metoda străpungerii dielectrice care se autoelimină; metoda măsurării zgomotului de curent al benzilor metalice depuse pe straturile amorfe dielectrice; metoda difuziei luminii în cristale lichide nematice într-un cîmp electric; metoda autoradiografiei electrochimice; metoda decorării cu cupru electrolitic; metoda formării electrolitice de bule de gaz; metoda decorării electroforetice și metoda decorării prin încărcare electrostatică.

Străpungerea dielectrică standard. Proprietățile de străpungere electrică ale unui strat dielectric permit aprecierea integrității și calității stratului. Tăria dielectrică a unui strat este influențată puternic de prezența de defecte localizate ce pot slăbi structura stratului provocînd străpungerea la un nivel mult inferior celui dat de tăria intrinsecă a dielectricului.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda autoeliminării străpungerii permite efectuarea mai multor măsurători pe o singură probă. Dacă pe un strat dielectric se aplică o tensiune și are loc străpungerea, electrodul metalic subțire este îndepărtat din regiunea de distrugere prin încălzire puternică locală. Străpungerile inițiale au loc în punctele slabe din strat, dar în continuare aceste puncte slabe sînt distruse și se atinge tăria dielectrică intrinsecă (fig. 7.4).

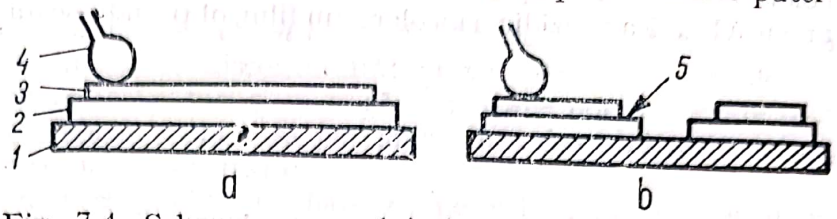


Fig. 7.4. Schema procesului de autoeliminare a străpungerii într-un capacitor MIS (*a* — înainte de străpungere, *b* — după străpungere):

1 — substrat conductiv; *2* — strat dielectric subțire ($\leqslant$ 10000 Å); *3* — electrod superior metalic ($\sim$ 1000 Å); *4* — sondă de aur cu vîrf sferic; *5* — îndepărtarea metalului din zona deteriorată, ceea ce elimină zona de scurt circuit.

Metoda cu cristale lichide. Dacă o picătură de cristal lichid nematic (de ex. *p*—metoxi—benziliden *p*—*n*—butilanilină) este așezată pe suprafața plachetei de testat și apoi este acoperită cu o lamelă de sticlă pe care s-a depus un strat subțire transparent și electroconductiv de SnO_2, se formează o celulă de grosime circa 10 μm. Spatele plachetei de Si acoperit cu dielectric face un contact electric cu un dispozitiv metalic de fixare cu vid. Tensiunea de măsură se aplică între spatele plachetei, și stratul de SnO_2, proba observîndu-se la un microscop (fig. 7.5). Dacă există găuri de ac în stratul dielectric, deasupra acestora pot fi observate diverse configurații de curgere în cristalul lichid altfel curat.

Măsurarea zgomotului de curent la densități mari de curent se poate aplica pentru detectarea contracțiilor straturilor metalice subțiri ce sînt depuse pe trepte formate din straturi dielectrice.

Metodele electrochimice (decorarea electroforetică și formarea de bule de gaz electrolitice; autoradiografia electrochimică, încărcarea electrostatică și decorarea electroforetică) sînt deosebit de utile pentru detectarea porilor și microcrăpăturilor în straturi dielectrice depuse pe substrate semiconductoare în formă de plachetă.

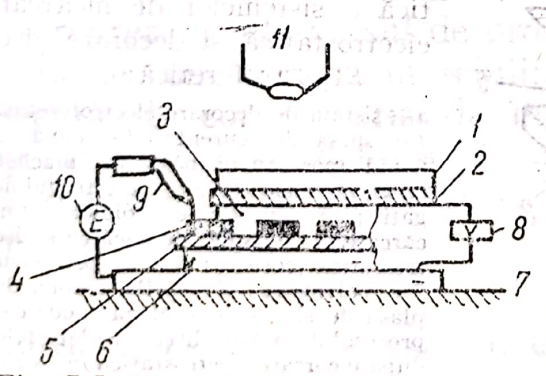


Fig. 7.5. Montaj pentru vizualizarea defectelor din dielectrici prin metoda cristalului lichid:

1 — capac deplasabil; *2* — strat de SnO_2; *3* — cristal lichid; *4* — metalizare; *5* — dielectric; *6* — substrat de siliciu; *7* — placă din oțel inoxidabil de fixare cu vid; *8* — sursă de tensiune; *9* — sondă; *10* — electrometru; *11* — microscop.

Decorarea electroforetică și formarea de bule de gaz electrolitice. Placheta de siliciu cu stratul dielectric de testat este imersată într-un lichid dielectric disociabil (acetonă sau metanol), astfel că se obține un contact anodic între spatele corodat al plachetei și fundul containerului metalic. Un anod de cupru este imersat în lichid peste plachetă și se aplică un potențial de circa 10—100 V. Electroliza, care are loc în pozițiile defecte din dielectric, duce la formarea de microbule de hidrogen care pot fi observate la un microscop de mărire mică (fig. 7.6). Formarea gazului se produce din descompunerea electrochimică a lichidului din dielectric sau a urmelor de apă dizolvată. Suprafața ce înconjoară defectele din stratul dielectric este decorată de particulele coloidale încărcate pozitiv de oxisăruri de cupru ce migrează de la anodul de Cu datorită potențialului electric. Instrumentul elaborat pe baza acestui principiu poate fi utilizat în cele două moduri de lucru arătate, denumite modul electrolitic ce asigură examinarea porțiunilor defecte prin formarea de bule și modul electroforetic în care se obține o decorare permanentă a zonelor defecte.

Metoda autografiei electrochimice este nedistructivă și nu introduce contaminați metalici. Placheta nemetalizată, cu inveliș dielectric, este așezată cu fața în jos pe un

filtru alb cu membrană împregnat cu o soluție de electrolit. Soluția apoasă conține un reactiv redox (de esemplu sare de benzidină), un agent de suprafață tensioactiv și un coloid de protecție (fig. 7.7). La aplicarea unui potențial de cîțiva volți are loc oxidarea anodică locală a benzidinei incolore din film, obținîndu-se un produs de reacție albastru închis.

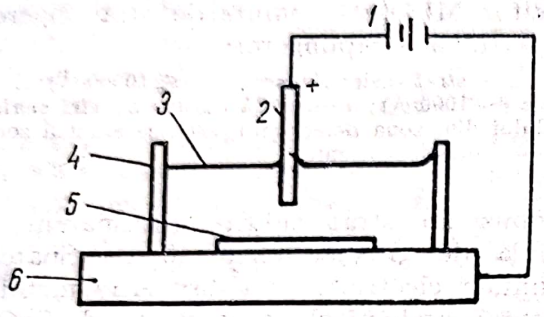


Fig. 7.6. Montaj de decorare electroforetică a defectelor din dielectrici:
1 — sursă de curent; *2* — electrod de cupru; *3* — lichid organic; *4* — vas de sticlă; *5* — placheta de siliciu oxidată; *6* — suport metalic (catod).

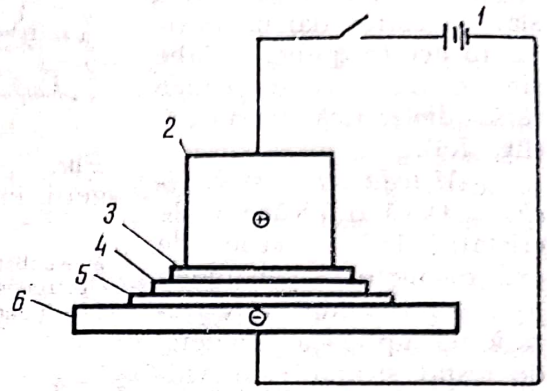


Fig. 7.7. Montaj pentru obținerea autografiilor electrochimice ale defectelor din dielectrici:
1 — sursă de curent (2—3 V); *2* — greutate din oțel inoxidabil; *3* — plachetă de siliciu acoperită cu dielectric, așezată cu fața în jos; *4* — filtru Millipore saturat cu electrolit; *5* — tampon saturat cu electrolit; *6* — placă din oțel inoxidabil.

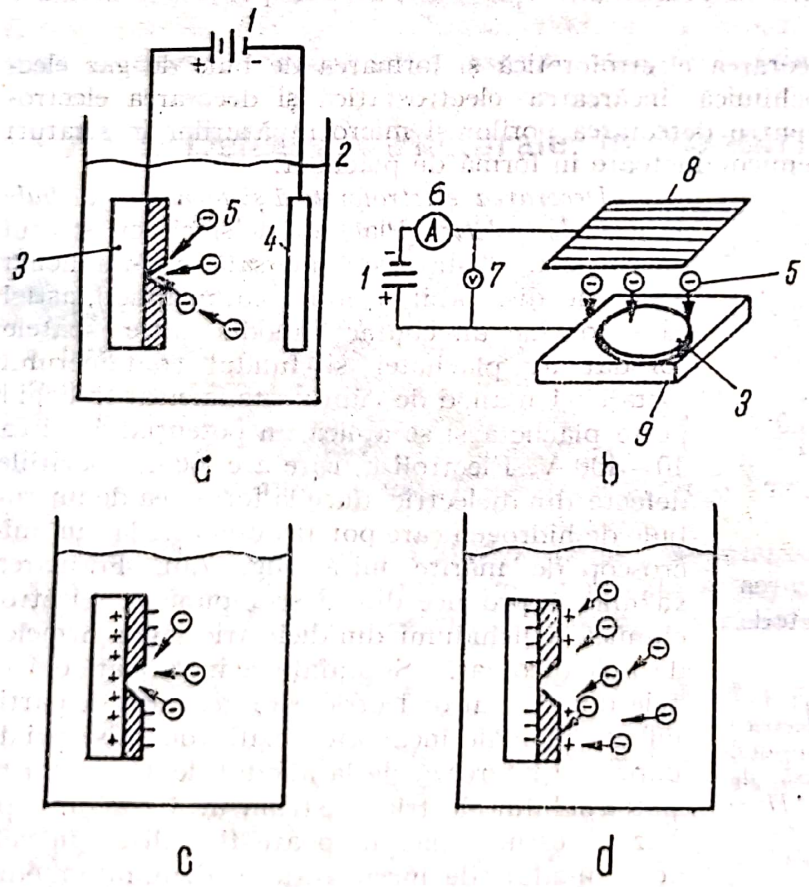


Fig. 7.8. Reprezentare schematică a sistemelor de încărcare electrostatică și decorare electroforetică:
a — sistem de decorare electroforetică: *1* — sursă de curent; *2* — cuvă cu lichid apos sau neapăs; *3* — plachetă de Si cu dielectric; *4* — electrodul negativ; *5* — particule coloidale încărcate: *b* — sistem de încărcare electrostatică (corona): *6* — ampermetru; *7* — voltmetru; *8* — grila corona din plasă de sîrmă; *9* — placa anod; *c* — procesul decorării directe a detectelor după încărcare electrostatică a regiunilor izolatoare cu ioni de același semn ca particulele decorante. *d* — procesul decorării inverse a defectelor după încărcarea electrostatică a regiunilor izolatoare cu ioni de semn opus celui al particulelor decorante.

Aceste pete corespund porțiunilor defecte din dielectric unde este expus siliciul conductiv.

Metoda încărcării electrostatice și decorării electroforetice constă în încărcarea electrostatică a probei urmată de imersia într-un lichid izolant ce conține particule decorante încărcate. Principiul metodei se realizează prin depunerea pe regiunile izolante ale probei

a ionilor dintr-o descărcare luminiscentă la presiunea atmosferică (corona). Apoi proba este imersată într-o suspensie de particule încărcate. Depinzînd de semnele relative ale particulelor încărcate și ale ionilor superficiali depuși, particulele încărcate sînt atrase în regiunile izolante încărcate rezultînd decorarea inversă, sau la defecte rezultînd decorarea directă (fig. 7.8).

Metode chimice utilizate constau în *corodarea chimică selectivă în fază gazoasă sau soluție*. Defectele localizate din categoriile discontinuităților complete sau parțiale ale stratului ca de exemplu găuri de ac, crăpături și microgăuri parțiale pot fi relevate prin corodare chimică selectivă. Corodantul trebuie să pătrundă prin deschizătura produsă de defect și să atace selectiv materialul substratului.

Metodele electronice cele mai răspîndite se bazează pe utilizarea microscopului electronic de baleiaj, microscopului electronic și difracției de electroni.

7.3. Corelația proces-structură-proprietăți în depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri

Prin metoda depunerii chimice din vapori se pot produce o varietate largă de straturi subțiri cu structuri variabile de la amorfe la policristaline și epitaxiale. Înțelegerea legăturii proces — structură — proprietăți trebuie abordată pe baza considerării mecanismului nucleației și creșterii [72]. Procesul depunerii chimice din vapori implică adsorbția atomilor mobili (monomeri) pe substrat, migrarea lor cu formare de embrioane care atingînd o dimensiune critică constituie nuclei stabili, urmată de creșterea ulterioară prin adsorbție de noi atomi pe suprafață și de coalescența nucleilor. Structura finală a stratului depus este dată de o serie de efecte cum ar fi adsorbția impurităților, încorporarea de material nucleat în fază gazoasă, codepunerea altei faze, recristalizare etc. Pentru o combinație dată substrat — monomer, nucleația și cinetica creșterii sînt determinate de doi factori importanți: suprasaturarea, — reprezentînd excesul de produși de reacție disponibili în faza gazoasă față de concentrația în echilibru cu suprafața substratului — care este legată de concentrația de monomeri adsorbiți pe suprafață și temperatura — care determină mobilitatea acestora. În general efectele suprasaturării și temperaturii asupra structurii materialelor DCV sînt redate în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1.

Efectul suprasaturării și temperaturii asupra structurii straturilor subțiri formate prin depunere chimică din vapori

Creșterea suprasaturării ↓

Creșterea epitaxială
Creșterea policristalină
Policristale cu granule fine
Depunere amorfă
Pulbere nucleată în fază gazoasă

↑ Creșterea temperaturii

Dintre toate straturile subțiri obținute prin DCV, o caracterizare completă a relației proces—structură—proprietăți a fost realizată doar în cazul depunerilor de siliciu, care s-a obținut în structură epitaxială, policristalină și mai rar amorfă.

Scanned with OKEN Scanner

8. Metode de analiză a depunerilor chimice din vapori

8.1. Metode de analiză globală a straturilor subțiri

Metodele de analiză a straturilor subțiri se pot împărți în metode pentru studiul compoziției întregului strat (în volum) pe întreaga sa adîncime și în metode pentru studiul suprafețelor probelor. Metodele de determinare a compoziției în întregul volum al stratului sînt: metoda analizei chimice umede, metoda spectroscopiei de emisie, metoda spectroscopiei de absorbție atomică, metoda analizei prin activare cu neutroni, analiza radiometrică cu radiotrasori.

Analiza chimică umedă se utilizează cu succes în determinarea compoziției straturilor subțiri precum și a urmelor de impurități din acestea. Ea se bazează pe trecerea stratului subțire în soluție urmată de determinarea elementelor prin analiza gravimetrică, analiza volumetrică etc.

Spectroscopia de emisie și *spectroscopia de absorbție atomică* utilizează principiul analizei optice a vaporilor excitați obținuți din stratul subțire. Spectroscopia de emisie se bazează pe identificarea și măsurarea intensității radiației ultraviolete și vizibile caracteristice produsă la excitarea materialului de analizat de către o sursă termică la temperatură înaltă, ca de exemplu un arc de curent continuu sau o flacără. Spectroscopia de absorbție atomică se bazează pe măsurarea cantității radiației absorbite provenite de la un tub de descărcare al aceluiași element ca cel de determinat, de către soluția ce conține proba, aspirată într-o flacără de temperatură înaltă. Aceste metode servesc la determinarea urmelor de impurități în straturile subțiri.

Analiza prin activare cu neutroni se bazează pe realizarea unor reacții nucleare în ținte (straturi) bombardate cu particule nucleare (neutroni). În urma reacțiilor nucleare rezultă o serie de izotopi radioactivi care pot fi determinați după natura și energia radiației emise ca și după timpul de înjumătățire. Prin utilizarea unor mostre etalon care conțin elementul studiat se pot face determinări cantitative. Măsurătorile de activități se fac pentru emițători β cu contori proporționali, iar pentru cei γ cu contori cu scintilații. Metoda permite determinarea cu o sensibilitate crescută a unui număr mare de elemente.

Scanned with OKEN Scanner

Analiza radiometrică cu radiotrasori permite stabilirea cantității unei substanțe sau element ca urmare a unei măsurători de activitate. Utilizarea trasorilor radioactivi permite elucidarea mecanismelor diverselor procese legate de obținerea și proprietățile straturilor subțiri. Metodele de analiză globală s-au aplicat de esemplu în următoarele situații: determinarea compoziției straturilor subțiri de Si dopat cu bor, Si_3N_4, SiO_2 etc. (analiză chimică umedă); determinarea conținutului de Na și a altor impurități în straturi subțiri de Si, SO_2 etc. (spectroscopia de emisie și spectroscopia de absorbție atomică), determinarea impurităților din siliciu epitaxial (analiză de activare cu neutroni); studiul difuziei Na și a impurităților donoare și acceptoare (B,P, In, Ga etc.) prin straturi subțiri de Si_3N_4 SiO_2 (metoda analizei radiochimice cu radiotrasori). În prezent însă, în domeniul caracterizării materialelor semiconductoare, interesul s-a deplasat de la problemele de volum la suprafețe și straturi subțiri și de la compoziție medie la profile de concentrație tridimensionale.

8.2. Metode de analiză a suprafeței straturilor subțiri

Metodele de analiză a suprafețelor vor fi prezentate pornind de la procesele fizice implicate urmate de descrierea instrumentației precum și a unor exemple de aplicare practică, evidențiind posibilitățile și limitele fiecărei metode [73].

Tabelul 8.1 grupează principalele metode de caracterizare a materialelor, corespunzînd diferitelor tipuri de excitare primară împreună

Tabelul 8.1.

Comparație între principalele metode de analiză a straturilor subțiri

Metoda	INSTRUMENT				PROBA			
	Elemente analizate	Sensibilitate max. g	Durata min.	Capacitatea de supraveghere a suprafeței	Volum minim cm^3	Adîncimea analizei μn	Presiunea necesară torr	Nedestructiv
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Spectroscopie de electroni Auger	$Z \geqslant 3$	10^{-14}	20	Da	10^{-10}	10^{-4}	10^{-7}	Da
Spectrometrie de masă	Toate	$10^{-12} - 10^{-8}$	120	Nu	10^{-4}	10^{-2}	10^{-4}	Nu
Spectroscopie de emisie	Toate	$10^{-9} - 10^{-6}$	60	Nu	10^{-4}	10^{2}	Mediu	Nu
Spectroscopie de absorbție atomică	50	$10^{-10} - 10^{-5}$	30	Nu	10^{-2}	Volum	Mediu	Nu
Analiza chimică umedă	Toate	10^{-9}	300	Nu	10^{-2}	Volum	Mediu	Nu

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 8.1. (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Analiza de activare	75	$10^{-2} - 10^{-6}$	600	Nu	10^{-4}	Volum	Mediu	Da
Spectroscopie de fluorescență cu raze X	$Z \geqslant 9$	10^{-7}	30	Da	10^{-2}	10	Mediu	Da
Microsonda electronică	$Z \geqslant 5$	10^{-14}	120	Da	10^{-12}	1	10^{-5}	Da
Sonda ionică (SIMS)	Toate	$10^{-12} - 10^{-8}$	90	Da	10^{-10}	10^{-2}	10^{-7}	Nu
Spectroscopie fotoelectronică (ESCA)	Toate	10^{-11}	120	Nu	10^{-4}	10^{-3}	10^{-6}	Da

cu emisia detectată. Alegerea unei anumite metode depinde de mai mulți factori ca: suprafața și adîncimea de examinat, sensibilitatea, rezoluția și reproductibilitatea, numărul de elemente de detectat și prețul echipamentului.

8.2.1. Metode de analiză bazate pe interacția razelor X și fotonilor cu materia

Cînd razele X pătrund într-o probă solidă, apar o mulțime de fenomene de interacție dintre care două sînt utilizate pentru analiză: producerea de raze X secundare utilizate în spectroscopia de fluorescență de raze X și emisia fotoelectronică utilizată în spectroscopia fotoelectronică cu raze X, denumită și spectroscopia electronică pentru analiză chimică. O altă metodă de analiză a suprafețelor straturilor subțiri bazată pe interacția radiațiilor optice (fotoni) cu proba, este spectrometria de masă cu sursă scînteie.

Spectroscopia de fluorescență de raze X. Procesul de emisie de raze X secundare caracteristice are loc astfel: o rază X primară avînd energie suficientă ionizează un atom de exemplu prin crearea unei vacanțe în stratul interior K; aceasta este completată ulterior de exemplu de un electron din stratul L în conformitate cu anumite reguli de selecție. Tranziția produce o rază X de o anumită energie $E = E_K - E_L$. Aceste raze X caracteristice provin de la adîncimi de la circa 3 μm la 100 μm, așadar metoda este aplicabilă la caracterizarea straturilor subțiri de grosimi de ordinul micrometrilor. Datorită adîncimii de pătrundere mari a fasciculului primar, efectele lui fizice și chimice în stratul epitaxial superficial sînt neglijabile, metoda fiind astfel nedistructivă. Componentele spectrometrului de fluorescență cu raze X sînt indicate în fig. 8.1.

Scanned with OKEN Scanner

Spectroscopia fotoelectronică cu raze X sau spectroscopia electronică pentru analiza chimică. Este o metodă de analiză bazată pe următorul proces fizic: o rază X primară de energie adecvată $h\nu$ izbește în vid suprafața unei probe solide, eliberînd un fotoelectron. Din măsurarea energiei cinetice E_c a acestuia, se deduce energia de legătură corespunzătoare (E_L): $E_L = h\nu - E_c - e\Phi$, unde $e\Phi$ este energia de extracție a suprafeței. Energia de legătură este caracteristică elementului prezent în probă și furnizează totodată informații în ceea ce privește starea lui moleculară. Acești fotoelectroni provin de la adîncimi în domeniul 5—30 Å. Astfel spectroscopia electronică pentru analiza chimică caracterizează regiunea superficială a probei în ce privește compoziția ei și starea moleculară, fiind, de asemenea, o metodă nedistructivă. Metoda spectroscopiei electronice pentru analiza chimică necesită o instrumentație complexă (fig. 8.2).

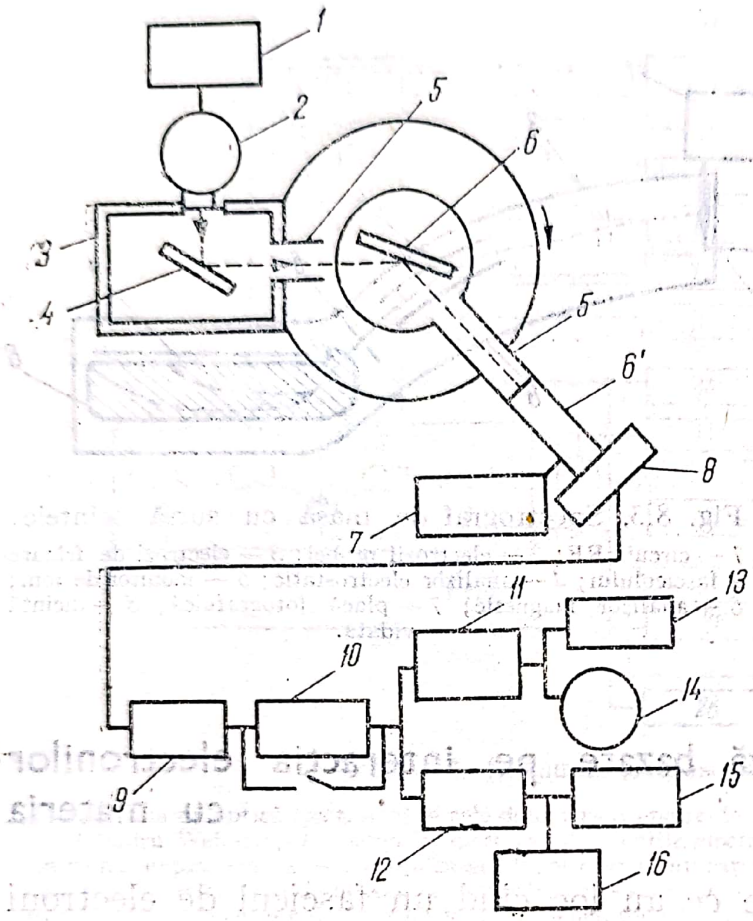


Fig. 8.1. Schema spectrometrului de fluorescență cu raze X:

1 — sursă de curent pentru tubul de raze X; *2* — tub de raze X; *3* — camera probei; *4* — proba; *5* — colimator; *6* — cristal analizor; *6* — detector; *7* — sursă de curent pentru tubul detector; *8* — preamplificator; *9* — amplificator; *10* — selector de amplitudine a impulsurilor; *11* — contor; *12* — demultiplicator; *13* — înregistrator; *14* — măsurător al vitezei de numărare; *15* — releu de timp; *16* — imprimator.

Spectrometria de masă cu sursă scînteie. Este o metodă bine pusă la punct care se aplică de mult timp la analiza materialelor masive, dar utilizarea ei s-a extins recent la analiza straturilor subțiri. Componentele principale ale unui spectrograf de masă cu sursă scînteie cu focalizare dublă utilizat la analiza straturilor (fig. 8.3) sînt: regiunea sursei unde proba solidă este vaporizată, ionizată și accelerată, un analizor electrostatic ce servește la selectarea ionilor de energie determinată, un analizor magnetic care selectează masa ionilor, o placă sensibilă la ioni care detectează simultan ionii dispersați conform masei lor pe un domeniu larg de obicei între $M = 8$ și $M = 250$. Aplicarea la analiza straturilor subțiri este posibilă datorită reglajului distanței dintre electrozii sursei unde se obține scînteia și existenței unui dispozitiv de baleiere a suprafeței. În acest mod, din straturile plane

se extrag probe de la adîncimi de 0,3—10 μm depinzînd de parametrii scînteii. Metoda este semicantitativă, rapidă, sensibilă și poate deveni cantitativă prin folosirea unui sistem de detecție electric.

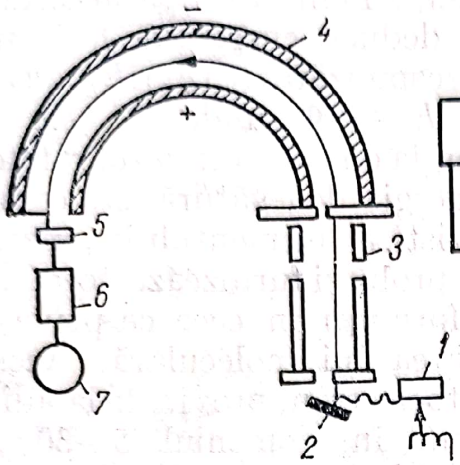


Fig. 8.2. Spectrometru de fotoelectroni:

1 — sursă de gaze X; *2* — proba; *3* — sistem de lentile de frînare; *4* — analizor de energii; *5* — detector multicanal; *6* — analizor multicanal; *7* — sistem de afișare.

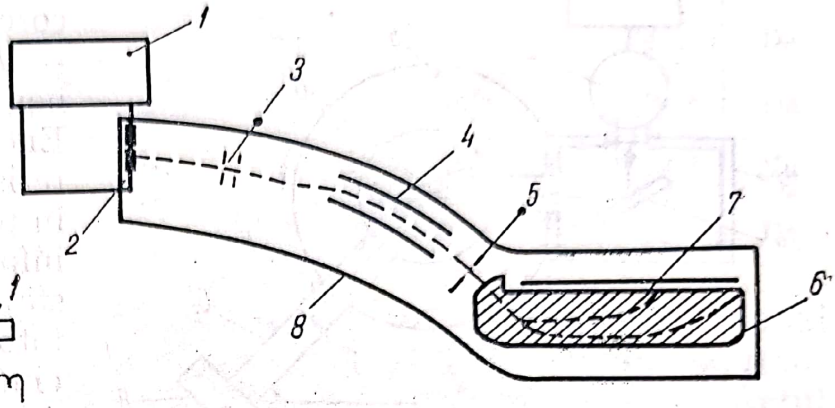


Fig. 8.3. Spectrograf de masă cu sursă scînteie:

1 — circuit RF; *2* — electrozii probei; *3* — electrozi de frînare a fascicolului; *4* — analizor electrostatic; *5* — monitor de ioni; *6* — analizor magnetic; *7* — placă fotografuică; *8* — incintă vidată.

8.2.2. Metode de analiză bazate pe interacția electronilor cu materia

Dintre multiplele procese ce au loc cînd un fascicul de electroni interacționează cu un solid, doar două sînt importante pentru caracterizarea materialelor: generarea de raze X secundare, care este folosită în microanaliza cu sondă electronică și generarea de electroni secundari folosită în spectroscopia de electroni Auger și în microanaliza Auger cu baleiere. Adîncimile de emisie tipice sînt de 0,3—1 μm pentru razele X secundare și 5—30 Å pentru electronii Auger.

Microanaliza cu sondă electronică. Procesul de bază de emisie de raze X caracteristice datorită impactului cu electronii primari este similar cu cel din cazul spectroscopiei de fluorescență de raze X, deosebirea constă numai în ceea ce privește excitația primară, care în acest caz este un electron cu energie suficientă pentru a crea o vacanță în stratul K, ulterior completată de un electron dintr-un strat extern de exemplu L. Și în acest caz regulile de selecție deduse de fizica cuantică permit numai anumite tranziții. O rază X emisă în exterior va avea energia $E(z) = E_K(z) - E_L(z)$, corespunzător elementelor constituente ale probei. Întrucît fasciculul primar de electroni (de energii tipice 5—20 keV) poate fi focalizat pe o zonă cu un diametru mai mic de 1000 Å, volumul din care se emit raze X are dimensiuni de ordinul micrometrilor. Metoda este, de asemenea, nedistructivă.

Scanned with OKEN Scanner

Microanaliza cu sondă electronică este o metodă bine stabilită de analiză elementară a unor volume de probă de dimensiuni micrometrice, schema instrumentației fiind prezentată în fig. 8.4.

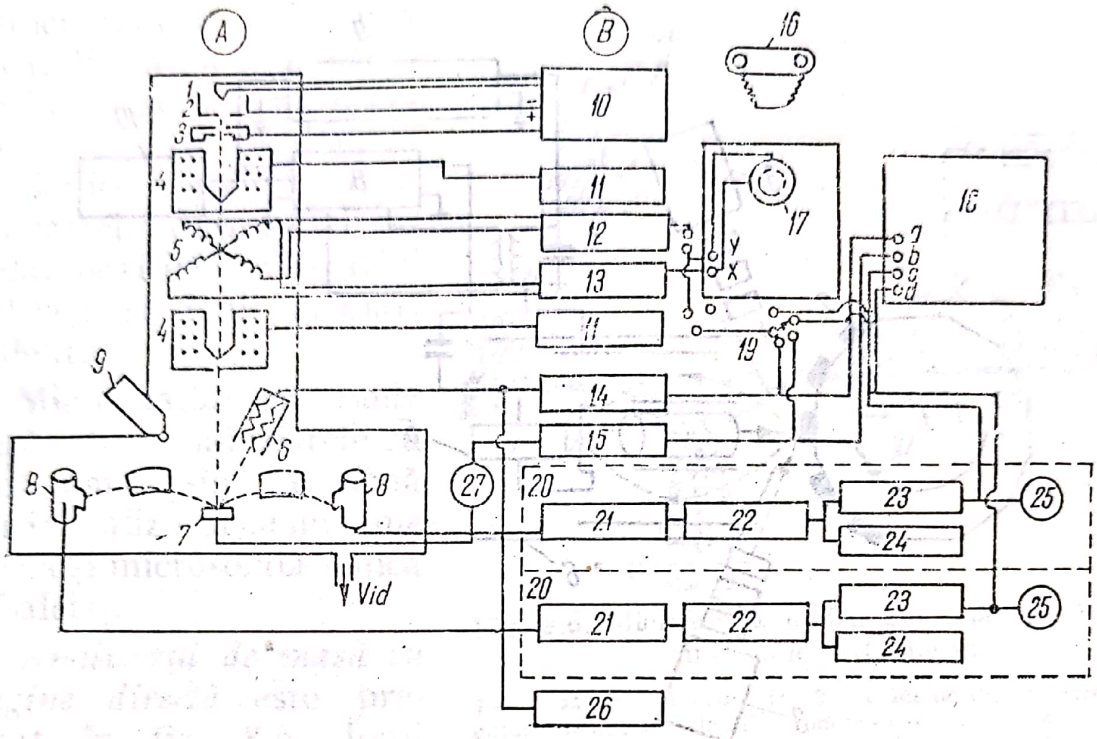


Fig. 8.4. Schema microsondei electronice:

A — coloana de optică electronică și cele două spectrometre de raze X; *B* — consola electronică; *1* — filament; *2* — cilindru Wehnelt; *3* — anod și apertură; *4* — lentile electronice; *5* — bobinele de deflexie ale fasciculului electronic explorator; *6* — multiplicator de electroni difuzați; *7* — proba deplasabilă; *8* — spectrometre de raze X; *9* — microscop de observare a probei; *10* — sursă de curent; *11* — sursă de curent pentru lentilele electronice; *12* — generator de baleiere y; *13* — generator de baleiere X; *14* — amplificatorul electronilor difuzați de probă; *15* — amplificatorul curentului probei; *16* — cameră fotografică; *17* — osciloscop catodic; *18* — analizor cu mai multe canale, (*a*) curentul de electroni difuzați, (*b*) curentul probei; (*c*) spectrometrul *1* de raze X (*d*) spectrometrul *2* de raze X; *19* — selectori de afișare; *20* — anexa electronică a spectrometrului de raze X; *21* — amplificator; *22* — selector de amplitudine a impulsurilor; *23* — indicator al vitezei de numărare; *24* — demultiplicator — releu de timp; *25* — contor; *26* — sursa de curent a detectorului; *27* — indicatorul curentului probei.

Spectroscopia de electroni Auger și microanaliza Auger cu baleiere. Procesul emisiei de electroni Auger este următorul: Dacă de exemplu din impactul electronic primar rezultă ionizarea stratului K, locul vacant va fi completat de un electron din stratul exterior L_1. Energia rezultată este cedată așa numitului electron Auger, provenit în acest caz de la nivelul $L_{2,3}$. Astfel atomul rămîne într-o stare dublu ionizată. Energia cinetică netă a electronului Auger este dată de expresia $E(z) = E_k(z) - E_{L1}(z) - E_{L2,3}(z+1) - e\Phi$ unde z este numărul atomic al rețelei și $e\varnothing$ este energia de extracție a suprafeței. Spectroscopia de electroni Auger, folosită îndeosebi împreună cu pulverizarea ionică constituie una din cele mai eficiente metode de analiză a suprafețelor și straturilor subțiri. Componentele esențiale ale unui sistem pezentate în fig. 8.5 sînt un tun de electroni primari montat axial într-un sistem cu oglindă cilindrică folosit pentru analiza energetică

a electronilor Auger, un suport tip carusel pentru probe, unul sau două tunuri ionice de pulverizare folosite pentru determinarea profilului în adîncime, un sistem de vid ultraînalt pentru a asigura un

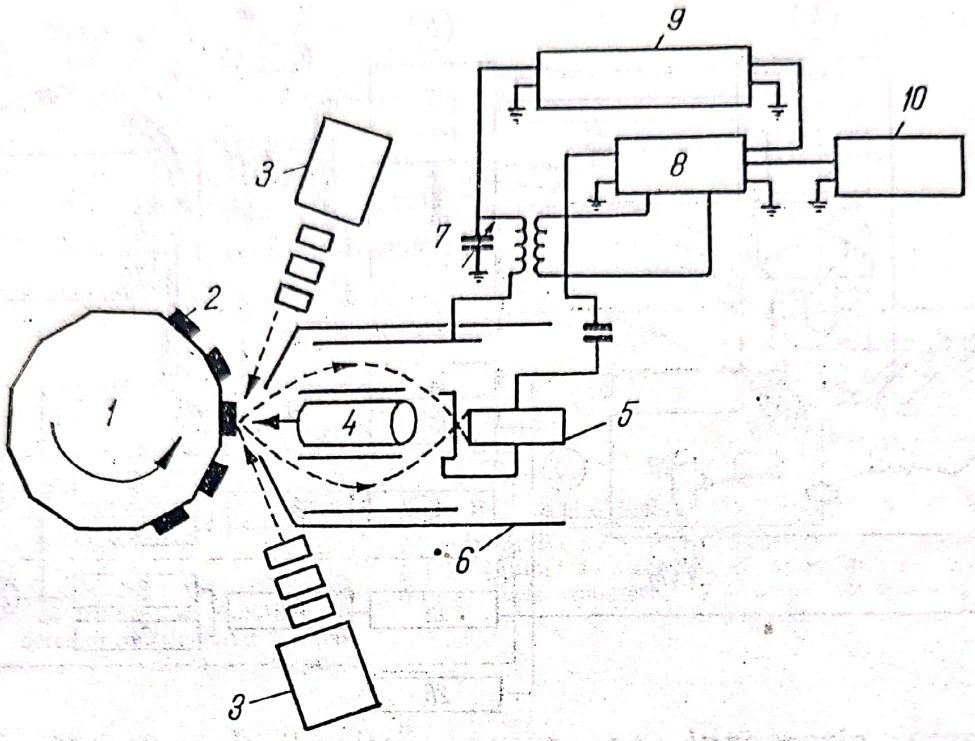


Fig. 8.5. Spectrometru de electroni Auger:
1 — suport rotativ; *2* — probe; *3* — tun de pulverizare cu ioni; *4* — tun electronic; *5* — multiplicator de electroni; *6* — ecran magnetic; *7* — sursă de curent de baleiaj; *8* — amplificator sincron; *9* — înregistrator X-Y sau osciloscop; *10* — control multiplexor.

mediu lipsit de contaminanți la o presiune de 10^{-10} torr și echipamentul electronic adecvat. Este posibilă analiza concomitentă a șase elemente într-o probă.

8.2.3. Metode de analiză bazate pe interacția ionilor cu materia

Cînd un fascicul de ioni de energie înaltă se izbește de un solid, au loc următoarele procese: O fracțiune din ioni este retrodifuzată de atomii superficiali, în majoritate prin ciocniri binare elastice sau neelastice. Ionii rămași pătrund în solid și transferă energia lor rețelei printr-o serie de ciocniri. Atomii de recul energetici inițiază cascade de ciocniri secundare, din care unele vor produce pulverizarea, adică emisia în vid a atomilor rețelei lîngă suprafață, în formă neutră sau încărcată. Deoarece procesul de pulverizare expulzează particule ale rețelei în formă neutră cît și ionică din solid, ea poate fi folosită împreună cu un spectrometru de masă pentru caracterizarea compoziției solidului lîngă suprafață.

Procesul de pulverizare este definit drept emisia de particule neutre sau încărcate din regiunea superficială a solidului prin impact ionic. Posibilitatea îndepărtării straturilor superficiale cu o viteză controlată se aplică analitic la spectrometria de masă a ionilor secundari și microanaliza cu sondă ionică. Pentru a face măsurători cantitative este necesară cunoașterea randamentelor ionice absolute, adică a rapoartelor dintre ionii secundari pozitivi sau negativi implicați și ionii primari incidenți.

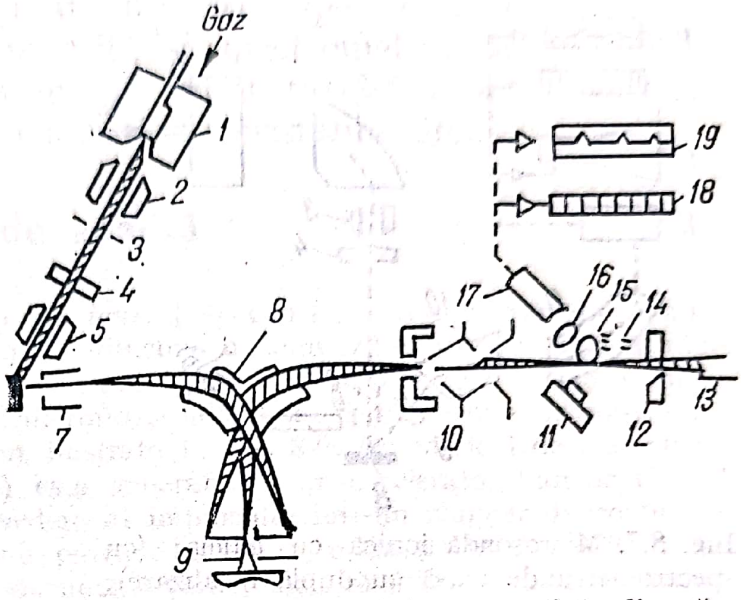


Fig. 8.6. Microsondă ionică cu analiză directă a imaginilor (Cameca):

1 — sursă de ioni primari; *2* — plăci de direcționare a fasciculului ionic; *3* — lentilă condensoare; *4* — lentilă obiectiv; *5* — plăci de deflexie a fasciculului; *6* — probă; *7* — lentilă cu imersie; *8* — analizor magnetic; *9* — oglindă electrostatică; *10* — lentile post-accelerare și lentile de proiecție; *11* — cameră fotografică; *12* — prismă de deflexie magnetică; *13* — convertorul ionilor în electroni; *14* — fascicul de electroni; *15* — ecran fluorescent; *16* — scintilator; *17* — tub fotomultiplicator; *18* — numărător de ioni; *19* — înregistrator.

Microanaliza cu sondă ionică. Microanalizoarele cu sondă ionică sînt de două tipuri: analizorul cu imagine directă și microsonda ionică cu baleiaj.

Analizorul de masă cu imagine directă este prezentat în fig. 8.6. Ionii pozitivi sau negativi primari sînt produși într-un duoplasmatron și sînt focalizați fără analiză de masă într-un spot deplasabil pe țintă de diametru 25—200 μm. Ionii secundari pozitivi sau negativi sînt extrași dintr-o arie de circa 200 mμ × 200 μm, sînt reflectați de o lentilă de imersiune apoi sînt analizați funcție de masă și energie. Imaginea rezolvată în funcție de masă este accelerată, convertită în electroni și detectată prin diverse mijloace.

Microsonda ionică cu baleiere este prezentată în fig. 8.7. Ea folosește o sursă de ioni tip duoplasmatron în combinație cu un selector de masă și focalizează fasciculul primar într-un spot de 2 μm care poate fi deplasat pe țintă. Ionii secundari sînt extrași, analizați într-un spectrometru de masă cu focalizare dublă, detectați și transformați în imagine prin diverse procedee.

Spectrometria de masă cu ioni secundari. Dacă nu este necesară o rezoluție laterală bună pentru analiza suprafeței și efectuarea profilului în adîncimea straturilor subțiri, atunci microanalizorul cu sondă ionică relativ scump, poate fi înlocuit printr-un sistem de spectrometrie de masă cu ioni secundari mult mai simplu. Acesta constă de obicei dintr-un tun ionic primar, un manipulator al probei, un filtru de

energie a ionilor secundari și un spectrometru de masă cu cuadrupol, toate montate într-o incintă de vid ultraînalt (fig. 8.8). Avantajul său constă pe lîngă prețul scăzut, în utilizarea vidului ultraînalt (10^{-10} torr),

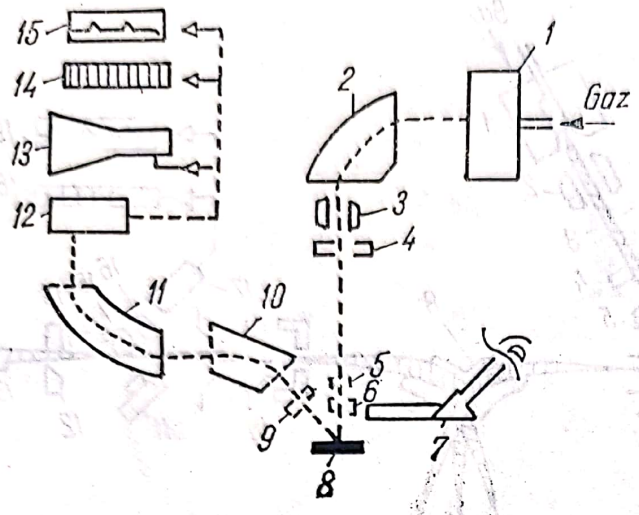


Fig. 8.7. Microsondă ionică cu baleiaj (cu spectrometru de masă cu dublă focalizare):
1 — sursă de ioni primari; *2* — spectrometru de masă de ioni primari; *3* — plăci de centrare a fasciculului; *4* — lentilă condensoare; *5* — plăci de deflexie; *6* — lentilă obiectiv; *7* — lunetă de observare; *8* — proba; *9* — sistem de optică electronică de extracție a ionilor secundari; *10* — analizor electrostatic; *11* — analizor magnetic; *12* — detecția ionilor; *13* — convertor de ioni în imagini; *14* — numărător de ioni; *15* — înregistrator.

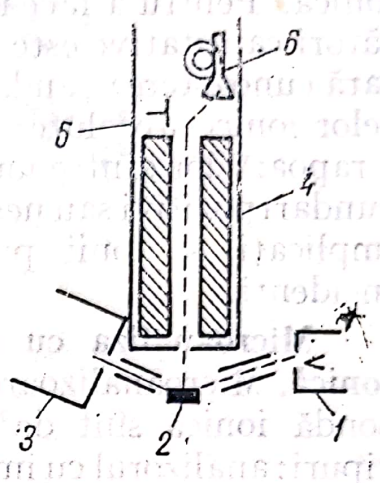


Fig. 8.8. Spectrometrul de masă de ioni secundari:
1 — sursa de electroni; *2* — ținta; *3* — sursa de ioni; *4* — spectrometru de masă cuadrupolar; *5* — placă de deflexie; *6* — sistem de detecție și numărare a ionilor.

care permite folosirea fasciculelor de ioni primari de densitate de curent scăzută, ceea ce permite ca examinarea suprafeței să se poată efectua cu consumarea doar a unei fracțiuni mici de monostrat.

Posibilitățile și limitele diverselor metode sînt comparate în tabelul 8.1.

Metodele moderne de analiză a suprafețelor și straturilor subțiri se aplică pe scară largă în studiul straturilor subțiri depuse chimic din vapori. Astfel metoda spectroscopiei de fluorescență de raze X s-a aplicat la analiza straturilor de SnO_2 dopate cu Sb etc. Metoda spectroscopiei electronice pentru analiza chimică s-a utilizat de exemplu la caracterizarea oxidării suprafeței straturilor subțiri de Si_3N_4, studiul straturilor de SiO_2 crescute termic pe Si, în special a interfeței Si SiO_2 etc. Metoda microsondei electronice s-a utilizat la determinarea compoziției straturilor DCV de Si_3N_4, SiO_2, Al_2O_3, $Si_x\ O_y\ N_z$ etc. în vederea constatării abaterilor stoichiometrice. Metoda spectroscopiei de electroni Auger s-a utilizat la detectarea straturilor ultrasubțiri de oxinitrură pe suprafața straturilor de Si_3N_4, pentru analiza suprafețelor GaAs, GaP etc. oxidate termic sau corodate chimic, la detectarea cantitativă a oxigenului în straturile de Si_3N_4, studiul difuziei Ga în exterior din substraturile de GaAs acoperite cu SiO_2 și Si_3N_4.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda analizei cu microsonda ionică (Cameca) s-a utilizat la caracterizarea straturilor de siliciu policristalin etc. Metoda spectrometriei de masă a ionilor secundari s-a utilizat la studiul suprafețelor straturilor subțiri de SiO_2, Si_3N_4, SiC, Si etc. Analiza prin spectrometrie de masă cu sursă scînteie și analiza prin spectrometrie de masă cu sursă ionică de pulverizat (denumită și spectrometrie cu microsondă ionică) s-au utilizat la determinarea impurităților și a ionilor poliatomici din straturile de siliciu amorfe și cristaline etc.

8.2.4. Metode nucleare de analiză

Metoda retrodifuziei fasciculelor de ioni. [74] constituie un instrument analitic care permite măsurarea distribubției în adîncime a compoziției atomice pînă la adîncimi de aproape 1—10 μm. Aceste studii pot fi efectuate cu o rezoluție medie de 100—1 000 Å, depinzînd de proiectil, țintă și adîncime. Detaliile unui montaj experimental de retrodifuzie a ionilor sînt ilustrate în fig. 8.9. Un fascicul de ioni monoenergetici (de obicei H^+ sau He^+) este generat într-un accelerator Van de Graaff. Ionii sînt analizați din punctul de vedere al impulsului într-un magnet de comutație și dirijați pe o probă. Deoarece ionii pătrund în țintă, o fracție mică ($\sim 10^{-5}$) din aceștia va veni suficient de aproape de nucleii țintei, încît să sufere o difuzie elastică sub un unghi mare. Ionii difuzați într-un unghi solid dat vor fi detectați de un detector cu barieră de suprafață de siliciu care va produce un impuls de sarcină proporțional cu energia ionului retrodifuzat. Detectarea particulelor de energie înaltă provenind de la țintă, poate fi realizată și cu un analizor electrostatic sau cu un spectrometru magnetic. Aceste impulsuri sînt amplificate și în final sînt analizate cu ajutorul unui analizor de înălțime a impulsurilor multicanal. La terminarea experienței, spectrul dat de analizor indică numărul de particule retrodifuzate, funcție de energia particulelor retrodifuzate. Retrodifuzia ionilor utilizează două tipuri de interacții între un fascicul de ioni accelerat și o țintă, dînd informații de masă și adîncime despre atomii

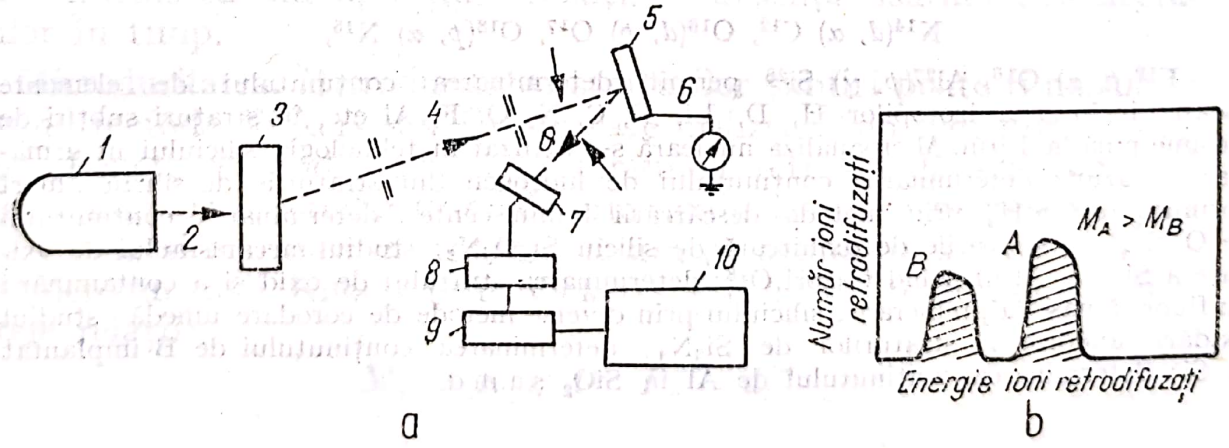


Fig. 8.9. Schema montajului de analiză prin metoda retrodifuziei ionilor (*a*):
1 — accelerator Van de Graaf; *2* — fascicul ionic (H_e^+ sau H^+); *3* — analizor magnetic; *4* — colimator; *5* — țintă; *6* — curentul țintei; *7* — detectorul de Si; *8* — preamplificator; *9* — amplificator; *10* — analizorul multicanal.
Spectre de retrodifuzie a ionilor pentru o probă constînd din numere egale de specii atomice A și B, A fiind mai greu decît B, pentru un strat subțire de grosime finită (*b*).

țintei. Figura 8.9 *b*, prezintă spectrul unei ținte de strat subțire de ordinul a 1 000 Å conținînd două specii atomice *A* și *B*, *A* fiind mai greu decît *B*. Diferența de înălțimi a maximelor de difuzie pentru atomii *A* și *B* se datorește secțiunilor transversale de

retrodifuzie, care sînt proporțională cu rădăcina pătrată a numărului atomic al nucleelor țintă. Compoziția compusului AB poate fi obținută prin compararea suprafeței hașurate a lui A cu cea a lui B, sau prin compararea înălțimii palierului elementului A cu cel al lui B. Metoda retrodifuziei fasciculelor de ioni s-a aplicat extensiv în tehnologia straturilor subțiri în special a siliciului în următoarele cazuri: măsurarea compoziției straturilor dielectrice (SiO_2, Si_3N_4, Al_2O_3 etc.); măsurarea formării siliciurilor pe siliciu (Pd_2Si, PtSi etc.; determinarea impurităților și dopanților în siliciu, de exemplu impuritățile provenite din utilizarea procedeelor de corodare umedă și dopanți introduse prin procesele de implantare ionică; măsurarea dezordinii reticulare și localizării substituționale sau interstițiale în rețeaua atomilor dopanți în straturi epitaxiale, utilizînd tehnici de canelare; analiza clorului rezidual în straturile de SiO_2 crescute sau depuse în prezența amestecului O_2: HCl etc.

Analiza prin reacții nucleare (microanaliza nucleară) prezintă două avantaje importante în comparație cu analiza prin retrodifuzia fasciculelor ionice și anume posibilitatea detectării elementelor ușoare pe substraturi mai grele, fără necesitatea luării unor precauții de evitare a fondului și posibilitatea deosebirii perfecte între doi izotopi ale aceluiași element [74]. Astfel metoda aceasta are o comportare opusă retrodifuziei unde se detectează nuclei grei pe substraturi ușoare. Deoarece energia particulelor emise are o valoare mult mai mare decît cea a fasciculului incident și deoarece este posibilă captarea particulelor retrodifuzate de substrat de către un absorbant adecvat, detecția are loc fără a fi influențată de fond. A doua posibilitate permite efectuarea de experiențe cu trasori izotopici cu izotopi ușori, care nu este posibilă folosind metoda trasorilor radioactivi standard, din cauza duratei de viață foarte mici a majorității nucleilor radioactivi ușori. Folosirea trasorilor izotopici este înlesnită de faptul că doi izotopi ai aceluiași element se comportă într-un mod complet diferit în ceea ce privește reacțiile nucleare. Reacțiile nucleare folosite în microanaliza nucleară utilizează fascicule de protoni, deuteroni, mai rar neutroni, de energii sub 2 MeV, montajul experimental fiind similar cu cel utilizat în metoda retrodifuziei ionilor. Principalele reacții nucleare folosite în tehnologia siliciului:

$$D(d, p)\,T,\ Li^6(d, \alpha)\,He^4,\ Li^7(p, \alpha)He^4,$$

$$B^{11}(p, \alpha)\,Be^8,\ B^{10}(n, \alpha)\,Li^7,\ C^{12}(d, p)\,C^{13},$$

$$N^{14}(d, \alpha)\,C^{12},\ O^{16}(d, p)\,O^{17},\ O^{18}(p, \alpha)\,N^{15},$$

$F^{19}(p, \alpha)\,O^{16}$, $Al^{27}(p, \gamma)\,Si^{28}$ permit determinarea conținutului de elemente ușoare, inclusiv a izotopilor H, D, Li, B, C, N, O, F, Al etc. în straturi subțiri de grosime pînă la 1 μm. Microanaliza nucleară s-a utilizat în tehnologia siliciului în următoarele cazuri: determinarea conținutului de hidrogen din straturile de siliciu amorf obținute din SiH_4 prin metoda descărcării luminiscente; determinarea conținutului de O și N în straturile de oxinitrură de siliciu $Si_xO_yN_z$; studiul mecanismului de oxidare a Si, Ta, Al utilizînd trasori O^{18}; determinarea stratului de oxid și a contaminării cu fluor rămase la prelucrarea siliciului prin diverse metode de corodare umedă; studiul oxidării anodice a straturilor de Si_3N_4; determinarea conținutului de B implantat în Si; determinarea conținutului de Al în SiO_2 ș.a.m.d.

9. Proprietățile straturilor subțiri depuse chimic din vapori

9.1. Proprietăți mecanice și termice

Straturile subțiri prezintă o serie de caracteristici mecanice [59] cum sînt: aderența la substrat, microduritatea, densitatea, tensiuni mecanice, proprietăți elastice etc. Dintre proprietățile termice în cazul straturilor subțiri depuse chimic din vapori o importanță deosebită o prezintă dilatarea termică.

Aderența. Este o proprietate macroscopică ce depinde de structura interfacială (legătura chimică și mecanică din zona regiunii interfaciale) și de tensiunea la care este supusă interfața. Există o aderență bună a stratului subțire la substrat dacă regiunea interfacială nu se deteriorează în condiții normale sau la aplicarea unor tensiuni relativ mari. Aderența bună strat-substrat este dată de o legătură puternică în regiunea interfacială, de gradienți de tensiuni (proveniți din tensiunea intrinsecă sau aplicată) scăzuți, de absența fisurilor și a degradărilor în timp.

Microduritatea. Microduritatea straturilor subțiri poate fi măsurată folosind metoda Vickers sau Knoop care utilizează un indentor de diamant. Penetrarea indentorului (o piramidă tetragonală sau rombică) se face dinamic, microduritatea determinîndu-se cu un microscop optic după forma și mărimea microurmei lăsată pe suprafața stratului. Valorile microdurității Knoop (sau Vickers) sînt evaluate folosind următoarele relații:

$$M_v = K_v P/d^2 \quad P_v = d/7 \tag{9.1}$$

sau

$$M_k = K_k P/d^2 \quad P_k = d/30{,}5 \tag{9.2}$$

în care M_v este microduritatea Vickers, în kg/mm², $K_v = 1754{,}4$, P sarcina, în g., d diagonala urmei pătratice sau rombice care rămîne pe strat după apăsarea cu vîrful de diamant exprimată, în μm; P_v (sau P_k) adîncimea de pătrundere în strat, M_k este microduritatea Knoop, în kg/mm² și $K_k = 14228$. Metoda Knoop este preferată pentru straturile subțiri deoarece pătrunderea vîrfului de diamant este mai mică.

Scanned with OKEN Scanner

Determinările experimentale se efectuează folosind forțe de apăsare ale vîrfului de diamant relativ mici pentru a se preveni crăparea stratului, se aleg straturi suficient de groase pentru ca diamantul să nu pătrundă și în substrat.

Densitatea. Densitatea straturilor subțiri se poate determina prin metoda cîntăririi, metoda flotării, metoda retrodifuziei razelor β etc.

Metoda cîntăririi constă în determinarea greutății substratului cu o microbalanță cu și fără stratul depus, măsurînd grosimea și diametrul substratului și folosind valorile astfel găsite la calcularea valorii densității.

Metoda flotării constă în introducerea stratului subțire, separat de substrat, într-o serie de soluții a căror densitate variază treptat, fiind mai mică sau mai mare (inclusiv egală) decît cea a stratului studiat. Densitatea stratului subțire este dată de valoarea medie a densităților ultimei soluții în care acesta se scufundă și primei soluții în care plutește.

Metoda retrodifuziei razelor β se bazează pe dependența intensității radiației difuzate de o probă izbită de un fascicul de electroni, de numărul atomic Z, densitatea și grosimea materialului difuzant. Schema montajului de detecție a intensității radiației retrodifuzate este arătată în fig. 9.1. Intensitatea radiației difuzate este dată de relația:

$$I_\beta = \alpha \cdot d \cdot h, \qquad (9.3)$$

în care I_β este intensitatea radiației difuzate de strat, exprimată în unități arbitrare, α un factor de proporționalitate, d densitatea de volum, h grosimea stratului. Dacă se determină independent grosimea stratului, metoda poate fi folosită la determinarea densității stratului dacă se compară intensitatea difuzată de probă cu aceea difuzată de un strat etalon de densitate cunoscută.

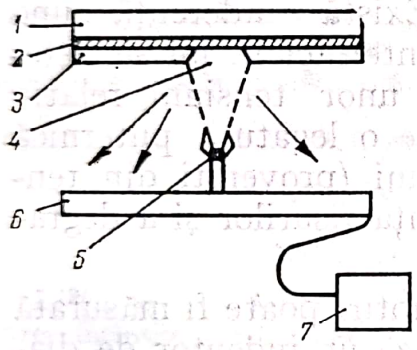


Fig. 9.1. Montaj de măsurare a densității (și grosimii) straturilor subțiri prin metoda retrodifuziei radiațiilor beta:

1 — substrat; *2* — strat subțire; *3* — mască; *4* — apertură; *5* — sursă de radiații beta (C^{14}, Pm^{147} etc); *6* — contor Geiger; *7* — dispozitiv indicator.

Tensiunile mecanice interne. Aceste tensiuni se compun din tensiuni intrinseci generate în timpul creșterii filmului, precum și din tensiuni termice datorită diferenței de dilatare termică între strat și substrat.

Tensiunea totală constă din contribuțiile tensiunilor datorate diferenței coeficienților de dilatare termică dintre strat și substrat și cele provenind din procesul de depunere al stratului. Depinzînd de materialele și temperaturile implicate oricare din cele două componente poate predomina. Deformarea de dilatare termică este predominantă

în cazurile în care tensiunea intrinsecă este mică și există diferențe mari de temperatură ca în cazul depunerilor epitaxiale la temperaturi ridicate. Tensiunile totale din straturile subțiri pot fi minimalizate alegînd adecvat substratul și temperatura de depunere.

Tensiunile mecanice interne se măsoară prin mai multe metode ca: metoda grinzii îndoite, metoda plăcii circulare, metoda difracției razelor X etc.

Metoda grinzii îndoite. Un strat deformat atașat la un substrat elastic va deforma acel substrat, deformația fiind o măsură a tensiunii din strat. Considerînd sistemul strat-substrat o grindă îndoită, tensiunea internă σ se calculează cu ajutorul relației:

$$\sigma = \frac{Ed^2}{6(1-\nu)rh}, \tag{9.4}$$

în care E și ν sînt modulul lui Young și coeficientul lui Poisson pentru substrat, d și h grosimea substratului, respectiv stratului, r raza de curbură a substratului.

Metoda plăcii circulare. Se folosește la determinarea tensiunii în strat prin măsurarea modificării curburei (deformării) substratului datorită stratului. După depunere pe substraturi circulare, placheta se plasează pe o suprafață optic plată, avînd stratul subțire în contact cu acesta.

Folosind o lumină monocromatică curbura plachetei produce o configurație de franje de interferență, tensiunea se determină din ecuația:

$$\sigma_t = \frac{E_s}{3(1-\nu_s)} \cdot \frac{d_s^2}{d_f} \cdot \frac{z}{a^2}; \quad z = \frac{\Delta n \cdot \lambda}{2} \tag{9.5}$$

în care: σ_t este tensiunea totală în strat la temperatura camerei, E_s și ν_s sînt modulul Young și coeficientul Poisson respectiv pentru substrat, d_s și d_f grosimile stratului și substratului, z deflecția substratului de la normală la suprafața substratului, Δn diferența între numărul de franje de interferență înainte și după depunerea filmului λ lungimea de undă a luminii folosite (5890 Å), a distanța de la centrul configurației de franje la ultima franje pentru care deflecția este z. Observînd curbura normal pe cuplul strat-substrat dinspre partea stratului, o curbură concavă arată o tensiune de dilatare, iar o curbură convexă corespunde la o tensiune de compresie în strat.

Difracția razelor X (sau a electronilor). Permite, de asemenea, măsurarea deformării produse de tensiunile interne. Deviația parametrului de la rețea de la valoarea materialului masiv stabilește defor-

Scanned with OKEN Scanner

marea; tensiunea este calculată apoi din constantele elastice ale stratului. Tensiunea este dată de relația:

$$\sigma = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \cdot \frac{a_0 - a}{a} \tag{9.6}$$

în care E_f și ν_f sînt modulul elastic Young și coeficientul Poisson ai stratului, a_0 și a parametrii rețelei nedeformate și deformate.

Tensiunea termică se poate calcula, de asemenea, cu ajutorul deformării. În cazul în care substratul nu se îndoaie cu modificarea temperaturii, deformarea provenind din dilatarea termică este dată de relația:

$$\varepsilon = (\alpha_f - \alpha_s)(T_D - T_M) \tag{9.7}$$

în care T_D și T_M sînt temperaturile substratului la depunere și la măsurare, α_f și α_s sînt coeficienții de dilatare ai stratului și substratului. O deformare pozitivă corespunde unei dilatări, iar o deformare negativă corespunde unei compresiuni a stratului. Tensiunea se calculează din deformare cu ajutorul relației:

$$\sigma = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \cdot \varepsilon = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_f - \alpha_s)(T_D - T_M) \tag{9.8}$$

Proprietățile elastice. Dintre proprietățile elastice ale straturilor subțiri cele mai multe aplicații le prezintă *efectul piezoelectric* (direct și invers) și *efectul piezorezistiv.*

Efectul piezoelectric direct constă în apariția de sarcini electrice (tensiune electrostatică) pe suprafața unui material (strat subțire) cristalin atunci cînd este supus unei tensiuni de compresiune sau de dilatare. Efectul piezoelectric invers constă în generarea de tensiuni de compresiune sau de dilatare la plasarea acelorași materiale într-un cîmp electric. Direcția cristalografică în care tensiunea sau compresiunea face să apară o polarizare electrică paralel cu deformarea se numește axă piezoelectrică. Efectul piezoelectric obținut în cazul unor straturi subțiri ca CdS, ZnS, ZnO, AlN etc. depuse epitaxial pe substraturi monocristaline (safir, alumină etc.) se aplică la o serie de dispozitive cum ar fi traductorii piezoelectrici etc.

Efectul piezorezistiv (efect tensorezistiv) care apare în straturi subțiri semiconductoare (de exemplu siliciu policristalin) sau metalice constă în modificarea rezistenței probei la deformații mecanice de întindere sau comprimare. Pe baza acestui efect se realizează traductoarele tensorezistive.

Coeficientul de dilatare termică. În urma tratamentelor termice la temperaturi înalte pot apărea crăpături în straturile subțiri depuse pe diverse substraturi. Cauza acestor crăpături o constituie diferența dintre coeficienții de dilatare termică ai stratului și substratului, dacă valorile modulului lui Young pentru strat și substrat sînt apropiate.

Scanned with OKEN Scanner

Coeficientul de dilatare termică al stratului subțire definit drept alungirea relativă a stratului supus unei diferențe de temperatură egale cu unitatea se poate determina prin sau fără separarea stratului de substrat: din măsurarea razei de curbură a probei cu ajutorul microscopiei de difracție cu raze X sau prin metoda catetometrului.

În cazul probei formate dintr-un strat subțire (film) cu coeficient de dilatare termică diferit de substrat (de exemplu Si_3N_4 pe Si monocristalin), raza de curbură este dată de relația:

$$r = \frac{1}{6(\alpha_s - \alpha_f)\Delta T} \cdot \frac{E_s \cdot d_s^2}{E_f \cdot d_f} \tag{9.9}$$

în care α, E și d sînt coeficientul de dilatare termică, modulul lui Young, și grosimea substratului și a filmului, ΔT diferența de temperatură între temperatura camerei și temperatura de depunere a filmului. Rezultă:

$$\alpha_f = \alpha_s - \frac{E_s\, d_s^2}{E_f\, d_f\, 6r \cdot \Delta T} \tag{9.10}$$

Cu ajutorul unui catetometru se măsoară distanța între două repere de pe stratul subțire nesuportat plasat într-un cuptor electric, care îl încălzește pe un anumit domeniu de temperatură.

Coeficientul de dilatare termică este dat de relația $\alpha = \frac{\Delta l}{l \Delta T,}$ în care l este distanța inițială dintre repere, Δl = variația acestei distanțe în intervalul de temperatură ΔT pe care se face măsurătoarea.

9.2. Proprietăți optice și fotoelectrice

9.2.1. Proprietăți optice

Cercetarea proprietăților optice ale straturilor subțiri permite tragerea unor concluzii importante asupra structurii, compoziției și proprietăților fizico-chimice ale acestora. Dintre proprietățile optice cele mai intens investigate sînt indicele de refracție și absorbția și reflexia luminii.

Indicele de refracție. Indicele de refracție al straturilor subțiri poate fi determinat prin două metode principale: metoda interferometrică și metoda elipsometrică.

Determinarea indicelui de refracție prin metoda interferenței optice necesită obținerea unei trepte netede pe suprafața probei prin îndepărtarea unei porțiuni din stratul subțire. Jumătate din probă este apoi acoperită cu un strat subțire de aluminiu. Cu ajutorul unui inter-

ferometru se măsoară deplasarea franjelor de interferență obținute cu o sursă de lumină monocromatică (de exemplu $\lambda_{Na} = 5\,900$ Å) la trecerea din porțiunea metalizată în cea nemetalizată. Folosind relațiile

$$d = p \cdot \lambda/2 \tag{9.11}$$

și

$$d = q \cdot \lambda/2(n - 1) \tag{9.12}$$

valabile respectiv pentru porțiunea metalizată și pentru cea nemetalizată se obține

$$n = 1 + q/p \tag{9.13}$$

unde p și q sînt deplasările franjelor pe porțiunile metalizate și nemetalizate, respectiv, d grosimea stratului subțire și n indicele de refracție.

Metoda elipsometrică prezentată în § 5.5 constituie, de asemenea, o metodă precisă de determinare a indicelui de refracție al straturilor subțiri transparente.

Absorbția și reflexia luminii. La trecerea unui fascicul de lumină printr-un strat subțire, intensitatea luminii scade datorită fenomenului de reflexie și absorbție care are loc în strat.

Absorbția. Raportul dintre intensitatea luminii transmise I și intensitatea luminii incidente I_0 la trecerea luminii printr-un strat subțire absorbant este dată de legea lui Lambert:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \tag{9.14}$$

în care α este coeficientul de absorbție, T transmisia, d grosimea stratului. Logaritmînd se obține

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha d. \tag{9.15}$$

Mărimea αd se numește densitate optică a stratului subțire, determinînd transmisia (respectiv absorbția) materialului studiat. Dependența coeficientului de absorbție α de frecvența sau de lungimea de undă a luminii folosite se numește spectru de absorbție al stratului subțire studiat. Spectrele de absorbție în special cele în domeniul infraroșu sînt deosebit de importante, deoarece dau informații referitoare la structura moleculară a stratului. Într-adevăr, maximele de absorbție obținute corespund la diverse legături chimice existente în stratul respectiv. Metoda bazată pe spectrele de absorbție constituie o metodă excelentă de determinare nedistructivă a grosimii unor straturi subțiri (SiO_2, Si_3N_4 etc.).

De asemenea, cu ajutorul spectrelor de absorbție se poate determina lărgimea benzii interzise a diverselor straturi subțiri semiconductoare. Într-adevăr pentru semiconductoare sînt caracteristice urmă-

Scanned with OKEN Scanner

toarele tipuri de absorbție optică a radiației: absorbția proprie sau fundamentală, absorbția pe impurități, absorbția pe purtători liberi, absorbția pe vibrațiile rețelei, absorbția excitonică. Absorbția fundamentală este legată de tranziția electronilor din zona de valență în zona de conducție sub acțiunea fotonilor absorbiți. Energia minimă a fotonului, necesară pentru ca electronul să treacă din zona de valență în cea de conducție, corespunde lărgimii benzii interzise a semiconductorului, această valoare a energiei determinînd marginea absorbției fundamentale caracteristică stratului subțire. Expresia coeficientului de absorbție în vecinătatea marginii absorbției fundamentale este:

$$\alpha = A(h\nu - E_i)^{1/2} \tag{9.16}$$

pentru tranziții verticale (directe) permise, unde A este o constantă, E_i energia benzii interzise. Expresia reprezintă grafic o dependență liniară între α^2 și energia $h\nu$ a fotonului, din care se determină valoarea E_i.

Reflexia. Raportul dintre intensitatea luminii reflectate I_R și intensitatea luminii incidente I_0 la trecerea luminii printr-un strat subțire se numește reflexie R:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \tag{9.17}$$

Dependența reflexiei R de frecvența sau de lungimea de undă a luminii folosite se numește spectru de reflexie. Acest spectru se înregistrează cu spectrofotometre similare cu cele utilizate în cazul spectrelor de absorbție, prevăzute în plus cu un dispozitiv de reflexie. Spectrele de reflexie sînt utile în numeroase cazuri pentru determinarea grosimii straturilor subțiri. De asemenea, în numeroase situații ca de exemplu în cazul straturilor subțiri și conductoare depuse pe substraturi transparente (de exemplu SnO_2 pe sticlă) reflexia constituie cauza predominantă a pierderii luminii. De aceea, în aplicațiile practice este utilă depunerea de straturi antireflectante pentru care reflexia tinde către zero. Condițiile de reflexie zero în cazul depunerii unui singur strat sînt:

$$n^2 = n_s \quad \text{și} \tag{9.18}$$

$$n_f \cdot d = n \cdot \lambda/4 \tag{9.19}$$

unde n este un număr întreg (de obicei 1), d grosimea stratului, n_f și n_s sînt indicii de refracție ai stratului și substratului. Deoarece în cazul SnO_2/sticlă stratul are indice de refracție mare și substratul are indice de refracție mic, nu se respectă prima condiție. Producerea straturilor antireflectante este posibilă în principiu, cu ajutorul straturilor multiple.

Scanned with OKEN Scanner

9.2.2. Proprietăți fotoelectrice

Studiul fenomenelor fotoelectrice (fotoconducția, efectul fotovoltaic, electroluminiscența, emisia stimulată a luminii etc.) ale semiconductoarelor contribuie atît la îmbogățirea teoriei semiconductoarelor, cît și la realizarea de dispozitive de mare utilitate practică.

Fotoconducția. Constă în variația conductibilității semiconductoarelor sub acțiunea radiațiilor luminoase. Este necesar ca energia radiațiilor incidente să fie suficient de mare pentru ca electronii din banda de valență să treacă în banda de conducție, apărînd astfel perechi de purtători gol-electron, ceea ce conduce la creșterea conductibilității electrice (fotoconducție intrinsecă). Pe fenomenul de fotoconducție se bazează funcționarea dispozitivelor fotoelectrice denumite fotorezistori.

Efectul fotovoltaic. Acest efect constă în conversia directă a energiei luminoase în energie electrică, adică în apariția sub acțiunea luminii într-o anumită porțiune a straturilor subțiri semiconductoare, a unei tensiuni electromotoare. Într-adevăr, purtătorii generați la iluminare, ajungînd în regiuni în care există un cîmp electric intern (de exemplu în joncțiunea p—n, în heterojoncțiuni, în contacte metal-semiconductor) sînt dirijați în direcții opuse, semiconductorul se încarcă cu sarcini opuse, apărînd astfel o diferență de potențial. Pe efectul fotovoltaic se bazează funcționarea celulelor solare (fotocelule).

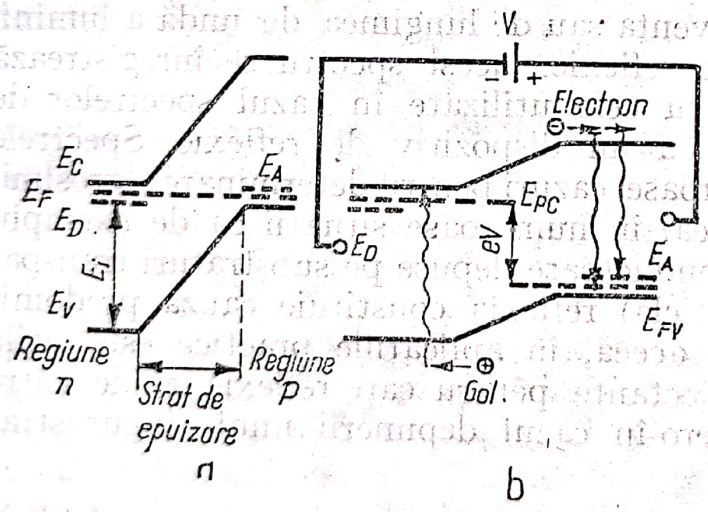


Fig. 9.2. Joncțiunea p—n a unei diode electroluminiscente:

a — la tensiune de polarizare zero (la echilibru termodinamic); *b* — în condițiile aplicării unei tensiuni de polarizare directe, cînd are loc recombinarea radiativă a găurilor și electronilor.

Electroluminiscența. Producerea de emisie radiantă dintr-un material semiconductor poate avea loc prin excitație optică cu fotoni (fotoluminiscență), prin excitație cu un fascicul de electroni (catodoluminiscență) sau folosind o joncțiune p—n polarizată direct (electroluminiscență).

Într-adevăr la injectarea purtătorilor minoritari într-un material folosind o joncțiune p—n polarizată direct (fig. 9.2) poate avea loc recombinarea electron-gol prin tranziții bandă—bandă sau prin intermediul stărilor de impurități. Energia poate fi cedată în formă de fotoni (recom-

binare radiativă) sau poate fi disipată în forma fotonilor adică pentru încălzirea rețelei (recombinare neradiativă). Eficiența radiativă este dată de expresia:

$$\eta_r = \tau_r^{-1}/(\tau_n^{-1} + \tau_{nr}^{-1}) = 1/[1 + (\tau_r/\tau_{nr})] \tag{9.20}$$

în care τ_r și τ_{nr} sînt timpii de viață ai purtătorilor minoritari pentru recombinările radiative și neradiative. În cazul recombinărilor bandă-bandă avem:

$$\tau_r = (B_r \cdot n)^{-1} \text{ (material tip } n) \tag{9.21}$$

$$\tau_r = (B_r \cdot p)^{-1} \text{ (material tip } p) \tag{9.22}$$

unde B_r este coeficientul de recombinare. Rezultă că eficiența radiativă va crește cu concentrația de electroni sau găuri în materialul tip p sau n, respectiv. Dacă concentrația ca electroni dintr-un material tip p crește cu Δn, viteza (rata) recombinării radiative R este:

$$R = B_r(\Delta n)p \tag{9.23}$$

sau

$$R = \Delta n/\tau_r \tag{9.24}$$

presupunînd că $\Delta n << p$.

Expresii similare se obțin în cazul găurilor injectate într-un material tip n. Pentru a se obține o eficiență radiativă mare trebuie ca B_r să fie cît mai mare posibil. Coeficientul de recombinare este un parametru fundamental depinzînd de structura benzilor energetice. Pentru ca un electron și un gol să se recombine și să emită un foton, trebuie să se conserve atît energia cît și impulsul. Deoarece impulsul fotonului $h\nu/c$ este foarte mic, procesul de recombinare cel mai probabil va fi acela în care electronul și golul au aceiași valoare a impulsului. Un astfel de caz are loc în compuși semiconductori $A^{III}B^{V}$ (GaAs, GaSb InAs, InSb etc.) cu bandă directă, unde minimul benzii de conducție și maximul benzii de valență se află în același punct al zonei Brillouin (fig. 9.3, *a*). Pe de altă parte, dacă minimul benzii de conducție și maximul benzii de valență apar la valori diferite ale impulsului, adică la semiconductoare cu bandă indirectă (fig. 9.3, *b*), recombinarea bandă-bandă trebuie să implice fononi pentru a se conserva impulsul. Acest proces implică trei particule astfel că probabilitatea recombinării electron-gol este mult redusă față de procesul recombinării directe. Valorile lui B_r sînt astfel mult mai mari pentru semiconductoare cu bandă directă decît pentru cei cu bandă indirectă (Si, Ge, GaP). Totuși recombinarea radiativă a unor materiale cu tranziții indirecte poate fi sporită prin introducerea de centri de impurități la care se localizează unul din purtătorii de sarcină, care ulterior va capta purtătorul de sarcină opus, rezultînd recombinări radiative utile. De exemplu pentru GaP, azotul sporește eficiența emisiei verzi, iar centrii de Zn

Scanned with OKEN Scanner

și O a emisiei roșii. Aliajele semiconductoare ternare se pot comporta atît ca material cu tranziții directe cît și indirecte, funcție de compoziție (de exemplu $As_{1-x}P_x$ pentru $x < 0{,}49$ respectiv $x > 0{,}49$).

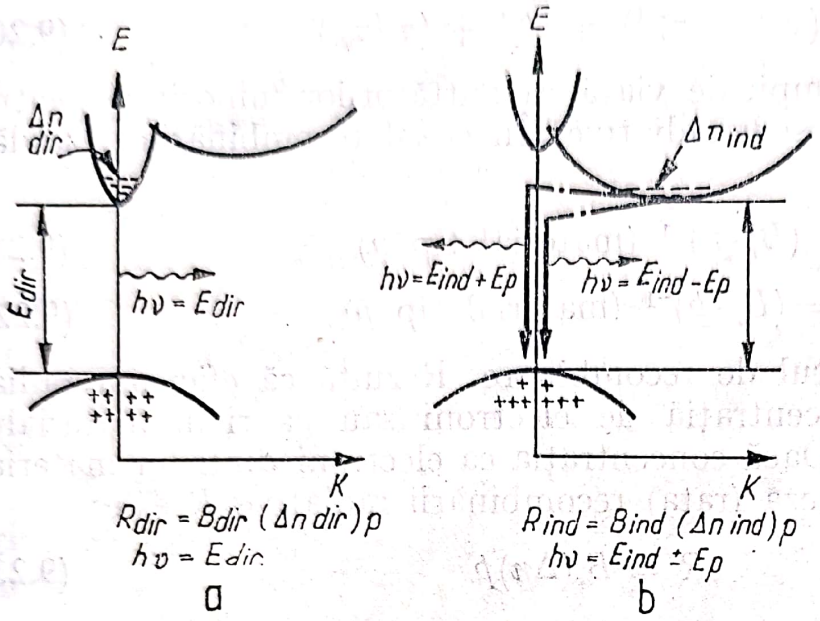


Fig. 9.3. Energia electronilor E funcție de numărul de undă K pentru stări energetice din apropierea maximului benzii de valență și minimelor benzii de conducție în cazul:
a — semiconductori cu tranziții directe; *b* — semiconductori cu tranziții indirecte; E_p reprezintă energia fononului.

Fenomenul de electroluminiscență se aplică la realizarea diodelor electroluminiscente.

Emisia stimulată a luminii în semiconductori necesită stabilirea unei inversii a populației de purtători, numărul de purtători de pe un nivel superior fiind în acest caz mai mare decît cel de pe un nivel inferior. Un fascicul de radiație (produs chiar prin radiația spontană a materialului), care traversează mediul în care stările de energie superioare sînt mai populate cu atomi decît cele inferioare, va fi amplificat. Inversia de populație în semiconductori se poate obține cel mai simplu prin aplicarea unei tensiuni electrice directe unei joncțiuni p—n semiconductoare, adică prin injectarea purtătorilor (electroni și goluri) în joncțiune prin trecerea unui curent. În fig. 9.4 se prezintă joncțiunea p—n a unei diode laser, care se deosebește de o joncțiune p—n a diodelor obișnuite, doar prin materialele utilizate (semiconductori cu bandă directă) și prin concentrația mărită de impurități — la echilibru termodinamic și în condițiile aplicării unei tensiuni de polarizare directă.

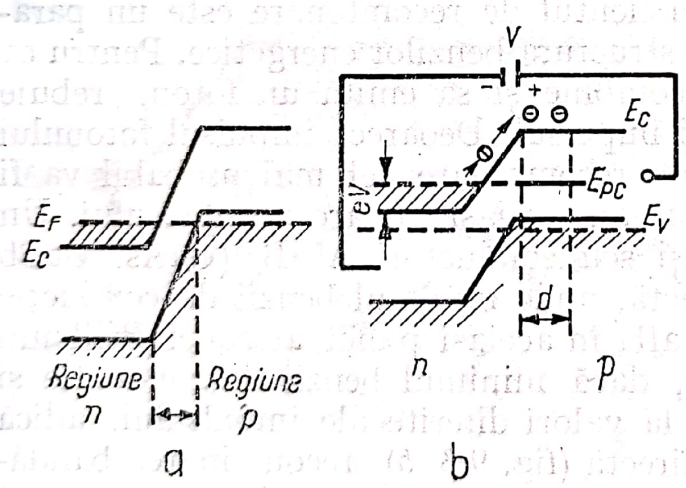


Fig. 9.4. Joncțiunea p—n a unei diode laser:
a — la tensiune de polarizare zero; *b* — în condițiile aplicării unei tensiuni de polarizare directe, cînd are loc injecția de electroni în regiunea activă *d* — obținîndu-se o emisie stimulată a luminii.

Datorită dopajului ridicat, are loc degenerarea regiunilor semiconductoare, nivelul Fermi al electronilor din regiunea de tip n se află în banda de conducție, iar cel din regiunea de tip p se află în banda de valență. La aplicarea unei tensiuni directe joncțiunii p—n, electronii se deplasează din regiunea de tip n a joncțiunii spre regiunea de tip p, iar golurile din banda de valență urmează drumul din regiunea de tip p înspre regiunea de tip n. Se formează astfel în jurul joncțiunii o regiune cu concentrație ridicată de purtători numită regiune activă, în care sînt create condițiile inversiei de populație necesare obținerii apariției și întreținerii radiației luminoase (emisie stimulată) date de relațiile:

$$\Delta F \equiv F_c - F_v \geqslant h\nu \tag{9.25}$$

$$\Delta F > E_i \tag{9.26}$$

$$eU \geqslant E_i \tag{9.27}$$

unde ΔF este diferența dintre nivelul Fermi al electronilor din banda de conducție F_c și nivelul Fermi al golurilor din bandă de valență F_v, E_i lățimea benzii interzize, $h\nu$ energia fotonilor emiși stimulat, U tensiunea directă aplicată joncțiunii. Inversia de populație necesară unei emisii de radiație laser se obține așadar în dioda semiconductoare în condițiile existenței unui material semiconductor degenerat (puternic dopat cu impurități) numai în apropierea joncțiunii p—n și la valori mari ale curentuui de injecție corespunzătoare unei anumite tensiuni directe de prag aplicată diodei.

Diodele laser cu injecție fabricate din straturi subțiri depuse chimic din vapori în special de compuși semiconductori binari $A^{III}B^{V}$ (GaAs, InP, InAs, InSb), aliaje semiconductoare ternare, ($Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_{1-x}P_x$, $In_xAl_{1-x}P$, $In_xGa_{1-x}P$, $In_xAs_{1-x}P_xIn_{1-x}Ga_xAs$, $InAs_{1-x}Sb_x$) sau compuși semiconductori $A^{IV}B^{VI}$ (PbTe PbSe, $PbS_{1-x}Se_x$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$) emit radiație pe un spectru, destul de larg de la ultraviolet la infraroșu îndepărtat.

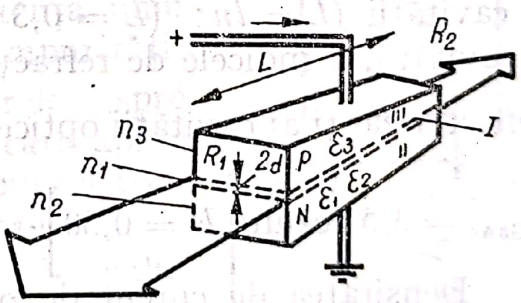


Fig. 9.5. Structura unei diode laser: regiunea activă (I) de dimensiune $2d$, regiunea II tip n, regiunea III tip p, L = lungimea cavității rezonante, R_1, R_2 = reflectanțele celor doi pereți ai cavității rezonante; ε_1, ε_2, ε_3 = constantele dielectrice ale celor trei zone; n_1, n_2, n_3 = indicii de refracție ale celor trei zone ($n_1 > n_2$, n_3).

Dioda laser constă dintr-un cristal semiconductor degenerat (adică a unui semiconductor puternic dopat de tip n^+ avînd nivelul Fermi al electronilor în banda de conducție sau de tip p^+ avînd nivelul Fermi al găurilor în banda de valență), a cărei joncțiune plană fig. 9.5 p—n este situată într-o regiune îngustă I, care este regiunea activă

a diodei laser în care se va realiza condiția inversiei de populație și emisia stimulată a luminii. Regiunea activă este mărginită deasupra de o regiune *II* dopată cu impurități donoare de tip *n* și dedesubt de o regiune *III* dopată cu impurități acceptoare de tip *p*. Cele două fețe laterale ale semiconductorului perpendiculare pe planul joncțiunii sînt plan-paralele și formează suprafețele reflectorizante ale unei cavități optice rezonante necesare obținerii unui fascicul laser, distanța între acestea este lungimea cavității rezonante $l = L/n$, unde n este indicele de refracție al cristalului, L lungimea optică.

Caracteristicile generale ale diodelor laser sînt date de expresiile cîștigului optic, densității curentului de prag și randamentului cuantic extern.

Cîștigul optic (constanta de amplificare a cavității optice rezonante) este dat de expresia

$$1 = R^2 \exp[2l(g_p - \bar{\alpha})] \tag{9.28}$$

sau

$$g_p = \bar{\alpha} + (1/l) \ln 1/R \tag{9.29}$$

în care g_p este cîștigul optic pe unitatea de lungime la prag (care este funcție de densitatea de curent) și $\bar{\alpha}$ coeficientul de absorbție mediu care include absorbția purtătorilor liberi în regiunea cu inversie de populație și absorbția în regiunile adiacente. L — lungimea optică a cavității ($L = ln$; $(L = 0{,}3 \ldots 1$ mm), l fiind lungimea geometrică a cavității, n indicele de refracție, R coeficientul de reflexie a pereților reflectorizanți ai cavității optice semiconductoare $\left[R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2, \text{ pentru } n_{GaAs} = 3{,}5 \text{ rezultă } R = 0{,}30\right]$.

Densitatea de curent de prag este dată de relația:

$$J_p = \frac{\bar{\alpha} + (1/l) \ln 1/R}{\beta_0} \tag{9.30}$$

în care β_0 este coeficientul de cîștig a cărui valoare crește cu scăderea temperaturii și creșterea concentrației de dopant în regiunea de recombinare.

Eficiența cuantică externă este dată de relația:

$$\eta_{ext} = \frac{\ln(1/R)}{[\bar{\alpha}l + \ln(1/R)}. \tag{9.31}$$

Scanned with OKEN Scanner

9.3. Proprietăți electrice și magnetice

9.3.1. Proprietăți electrice

Cea mai importantă proprietate electrică a straturilor subțiri este conductibilitatea electrică. Din punctul de vedere al conductibilității electrice, straturile subțiri se împart în straturi bune conducătoare de electricitate (metale) și în straturi izolatoare (dielectrici), între acestea situîndu-se semiconductoarele.

Metale. Straturile subțiri metalice depuse chimic din vapori (W, Mo, Pt, Al etc.) prezintă valori ale rezistivității electrice mai mari decît valorile corespunzătoare materialelor în stare masivă. Diferențele observate între straturile subțiri și materialele masive sînt atribuite contribuției defectelor structurale interne (marginile granulelor) și prezenței impurităților. În cazul cermeților (amestecuri de metale și izolatori, de exemplu Al—Al_2O_3) rezistivitatea crește cu cîteva ordine de mărime datorită prezenței unei faze izolante dispersată în metal. Deoarece straturile subțiri metalice au în general grosimi de ordinul a cîtorva mii de Å, contribuția efectului de dimensiune (împrăștierea purtătorilor de sarcină pe suprafața stratului subțire) la creșterea rezistivității este neglijabilă. Măsurarea rezistivității straturilor metalice DCV (efectuată de obicei prin metoda celor patru sonde) constituie o metodă de apreciere a calității globale a acestora. Astfel o rezistivitate mai mică apropiată de cea a materialului masiv implică existența unui număr scăzut de defecte structurale și impurități.

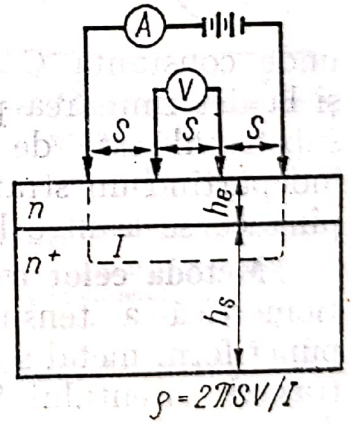


Fig. 9.6. Schema metodei celor patru sonde de determinare a rezistivității stratului epitaxial într-o structură n/n^+: A — ampermetru; V — voltmetru; S — distanța dintre sonde; I — traseul curentului.

Semiconductoare. Semiconductoarele, spre deosebire de metalele monovalente în care apare conducția de electroni, prezintă două tipuri de conductivitate prin goluri sau prin electroni.

În prezent există mai multe metode de evaluare a rezistivității electrice a straturilor semiconductoare. Dintre acestea, cea mai folosită este metoda sondei cu patru puncte. Deoarece această metodă este limitată în primul rînd la straturi depuse pe substraturi de tip opus, cînd stratul și substratul sînt de același tip se folosesc alte metode ca metoda măsurării tensiunii de străpungere, metoda rezistenței distribuite. Pentru măsurarea profilelor de impurități ale straturilor se folosesc pentru diferite tipuri de structuri și domenii de impurități metoda capacității diferențiale, metoda rezistenței distribuite etc.

Metoda celor patru sonde (fig. 9.6). Această metodă servește la măsurarea straturilor subțiri epitaxiale, dacă acestea sînt crescute pe un substrat

de tip opus [75]. Dacă straturile epitaxiale sînt de rezistivitate mult mai mică decît cea a substratului, atunci metoda poate fi folosită și la măsurarea rezistivității straturilor epitaxiale crescute pe substraturi de același tip. Dar în majoritatea aplicațiilor, stratul epitaxial este de același tip cu substratul, avînd o rezistivitate mai mare. În acest caz metoda standard a sondei în patru puncte măsoară rezistivitatea substratului. Cazul unui strat de rezistivitate mare sau mică depus pe izolator este relativ ușor de măsurat, deoarece numai stratul epitaxial contribuie la conductivitate. Cînd stratul epitaxial și substratul sînt de tip opus, joncțiunea $p—n$ izolează curentul de substrat. Pentru determinarea indirectă a rezistivității straturilor cu rezistivități mari pe substraturi cu rezistivități mici, se poate folosi tehnica plachetei martor, depunerea realizîndu-se pe o plachetă de tip opus. Rezistivitatea se determină cu ajutorul relației:

$$\rho = 2\pi S \cdot V/I \qquad (9.32)$$

în care S este distanța dintre două sonde alăturate; V — tensiunea între două sonde; I — curentul între celelalte două sonde.
În cazul în care se cunoaște grosimea h a stratului epitaxial, rezistivitatea se determină cu ajutorul relației:

$$\rho = C \cdot h \cdot \frac{V}{I} \qquad (9.33)$$

unde constanta $C = 4{,}5$. Metoda celor patru sonde poate fi folosită și la determinarea profilului de impurități a unui strat epitaxial, cînd substratul este de tip opus, făcînd o măsurătoare cu patru sonde, îndepărtînd un strat din film, remăsurînd și continuînd acest procedeu pînă ce se ajunge la substrat.

Metoda celor trei sonde (fig. 9.7). Se bazează pe măsurarea potențiometrică a tensiunii inverse de străpungere a diodei cu contact punctiform metal-semiconductor [76]. În fig. 9.7 este prezentat punctat traseul curentului în plachetele epitaxiale. Sonda a este polarizată direct, iar sonda potențiometrică b măsoară potențialul sondei c față de pămînt. Deoarece în general stratul epitaxial are rezistivitate mai mare și este mult mai subțire decît substratul, curentul va trece în primul rînd prin substratul de rezistivitate scăzută. Unica diferență de potențial de mărime importantă apare la punctul polarizat invers, contactul c. Localizarea sondei de potențialul b trebuie făcută la o distanță mai mare decît lungimea stratului de sărăcire (epuizare) de la contactul polarizat invers. Pentru determinarea rezistivității, tensiunea contactului punctiform polarizat invers este crescută pînă ce are loc străpungerea nedistructivă de tip avalanșă. Metoda este utilă pentru măsurarea rezistivităților între 0,1 și 1,0 ohm.cm pentru straturi mai groase de 5 μm. Un anumit dispozitiv trebuie calibrat cu plachete

Scanned with OKEN Scanner

neepitaxiale de rezistivitate cunoscută. Se trasează curba de calibrare tensiune de străpungere-rezistivitate, care corespunde relației $V_{str} = A \cdot \rho^K$, unde A și K sînt constante determinate experimental (fig. 9.7,b).

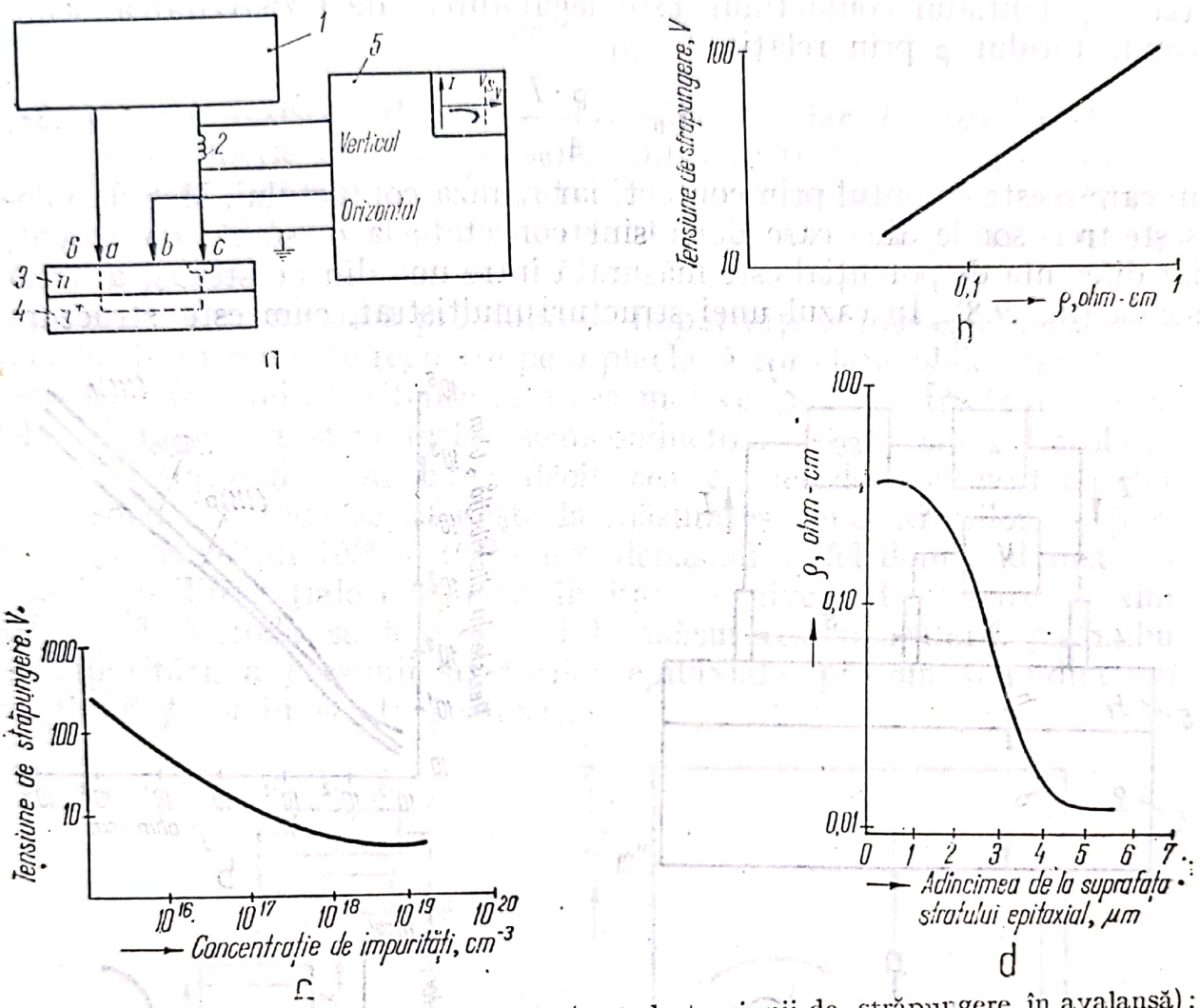


Fig. 9.7. Schema metodei celor trei sonde (metoda tensiunii de străpungere în avalanșă): *a* — schema instrumentului: *1* — sursă de curent variabil; *2* — rezistor; *3* — strat epitaxial; *4* — substrat; *5* — dispozitiv de afișare curent-tensiune; *6* — cele trei sonde, *V* — tensiune de străpungere; *b* — curbă de calibrare (tensiune de străpungere-rezistivitate) pentru Si tip *n*; *c* — tensiunea de străpungere funcție de concentrația de impurități pentru Si tip *n*. Concentrațiile de impurități s-au determinat din valorile rezistivității, cu ajutorul curbelor rezistivitate-concentrație de impurități (Curbele IRVIN); *d* — profilul tipic al rezistivității într-o structură *n/bt* (sau *p/pt*).

O limitare o constituie adîncimea de pătrundere a stratului de sărăcire. Într-adevăr, dacă stratul de sărăcire se deplasează în substrat înainte de a apărea străpungerea, atunci aceasta va depinde de grosime și nu de impurități. Metoda este utilă și pentru măsurarea profilului de impurități prin efectuarea de măsurători de tensiune de străpungere mișcînd sondele pe o secțiune oblică în stratul subțire. Metoda permite, de asemenea, determinarea tipului de strat epitaxial din natura caracteristicii de străpungere.

Metoda rezistenței distribuite. Folosește la măsurarea rezistivității și profilelor de concentrație a structurilor semiconductoare stratificate [77]. Metoda se bazează pe presupunerea că potențialul unui contact

metalic punctiform pe un semiconductor, constituie o măsură directă a rezistivității materialului semiconductor de sub contactul punctiform Pentru un contact metal semiconductor ideal (fără rezistență de contact), potențialul contactului este legat direct de rezistivitatea semiconductorului ρ prin relația:

$$V_0 = \frac{\rho \cdot I}{4r_0} \tag{9.34}$$

în care I este curentul prin contact, iar r_0 raza contactului. Metoda folosește trei sonde din care două sînt conectate la o sursă de curent, iar diferența de potențial este măsurată între una din acestea și a treia sondă (fig. 9.8). În cazul unei structuri multistrat, cum este structura

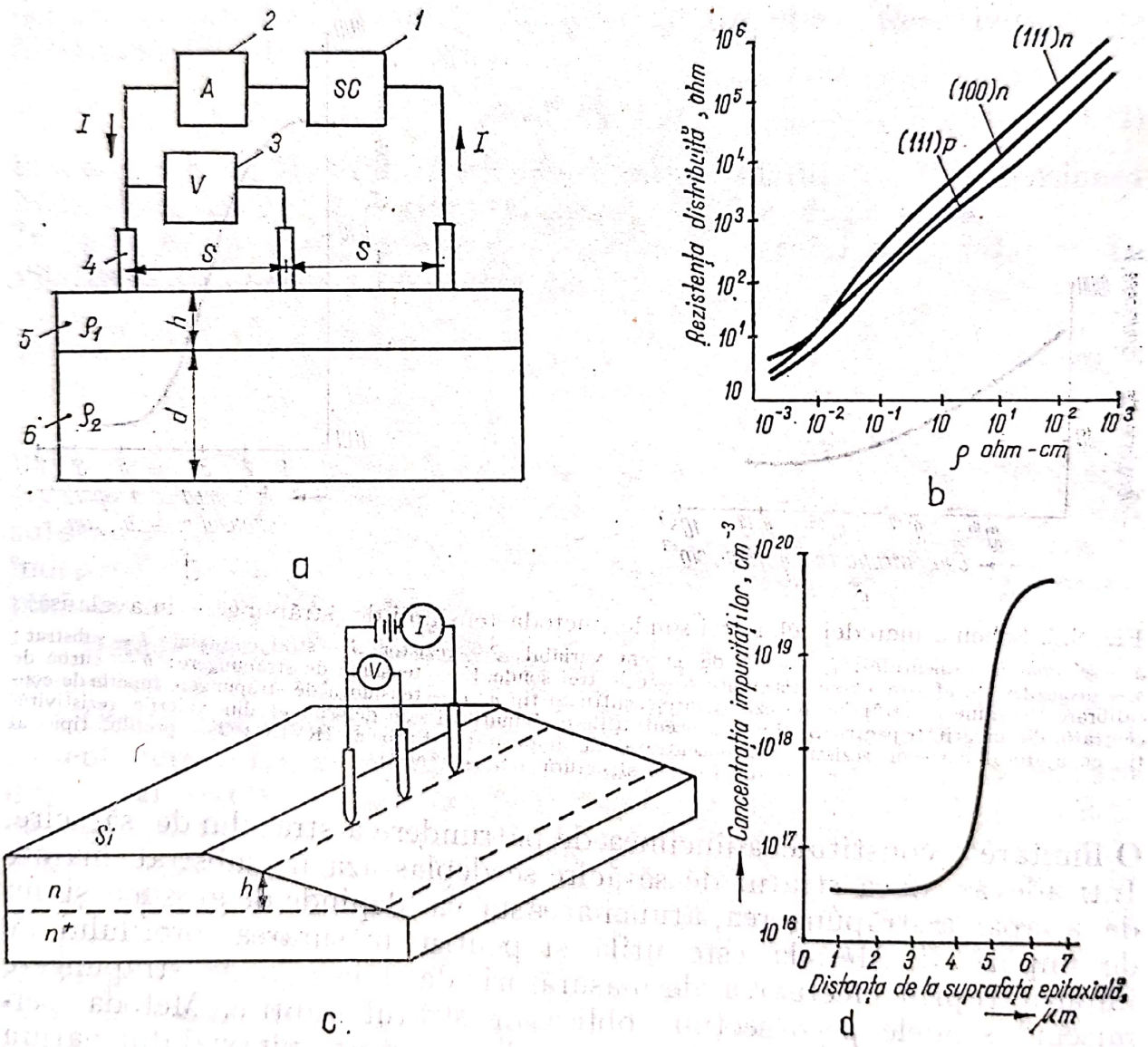


Fig. 9.8. Metoda rezistenței distribuite:

a — montaj de măsurare a rezistivității unui strat epitaxial; *1* — sursă de curent; *2* — ampermetru; *3* — voltmetru; *4* — sonde, *5* — strat epitaxial de rezistivitate ρ_1 și grosime h, *6* — substrat de rezistivitate ρ_2 și grosime d; *b* — rezistența distribuită funcție de rezistivitatea straturilor epitaxiale de Si (100) și (111) tip *n* și de Si (111) tip *p*; *c* — determinarea profilului de rezistivitate prin procedeul deplasării sondelor pe o plachetă epitaxială corodată oblic; *d* — curbă tipică de măsurare a profilului de impurități prin metoda rezistenței distribuite, pe o treaptă corodată oblic într-o plachetă epitaxială.

epitaxială, diferența de potențial depinde nu numai de rezistivitatea stratului ρ_1, ci și de grosimea lui:

$$R_{RD} = \frac{\rho_1}{4r_0} F_c \qquad (9.35)$$

unde ρ_1 este rezistivitatea stratului superior, iar F_c este un factor de corecție funcție de rezistivitățile ambelor straturi, de grosimea lor și de distanța dintre sonde. Metoda servește la măsurarea rezistivității pe domeniul 10^{-3} — 10^3 ohm · cm pe straturi de același sau opus tip de conductivitate.

Pentru determinarea profilului de impurități se folosește deplasarea sondelor în increment regulate pe o plachetă corodată oblic (fig. 9.8,*c*) Metoda rezistenței distribuite este cea mai versatilă dintre toate metodele de măsură a structurilor semiconductoare stratificate. Rezoluția metodei este mult mai bună decît cea a metodei standard a celor patru sonde. Metoda se folosește la măsurarea concentrațiilor de purtători pe domeniul 10^{13} — 10^{20} cm^{-3}, depășind astfel domeniul metodei capacității diferențiale care este limitat la nivele de dopare maxim 10^{17} cm^{-3}. Metoda se folosește și la măsurarea cu ajutorul profilului de impurități, a grosimii straturilor epitaxiale, precum și a adîncimii joncțiunii p—n în straturi subțiri.

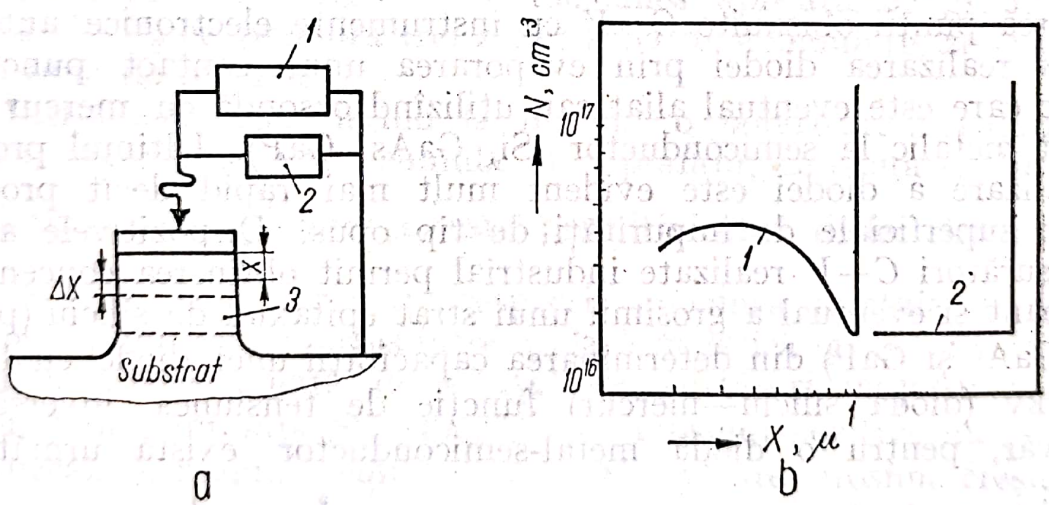


Fig. 9.9. Metoda capacității diferențiale:

a — schema aparaturii (procedeul diodei difuzate MESA); *1* — punte de capacitate; *2* — sursă de tensiune *3* — strat epitaxial; *b* — profile de impurități obținute cu o aparatură automată de măsurători efectuate pe diode cu barieră Schottky mercur-siliciu: *1* — profil neuniform de impurități pentru o depunere epitaxială foarte subțire, prezentînd o regiune de înaltă rezistivitate la interfața substrat-strat subțire *2* — profil uniform de impurități pentru o depunere epitaxială groasă, prezentînd o interfață foarte abruptă între substrat și stratul subțire.

Metoda capacității diferențiale (metoda măsurătorilor capacitate-tensiune C—V). Este o metodă fără sonde pentru determinarea profilului de impurități al straturilor epitaxiale [78]. După cum se arată în fig. 9.9, pe stratul epitaxial pe a cărui suprafață s-a realizat anterior

o difuzie (cu impurități de tip opus) de concentrație superficială C_0 mare, se formează o diodă mesa. Concentrația de impurități funcție de distanța de la joncțiunea diodei este dată de expresia:

$$N(x) = \frac{1}{e\varepsilon} \frac{(C/A)^3}{\frac{dC/A}{dV}} \tag{9.36}$$

unde distanța x este dată de

$$x = \varepsilon A/C \tag{9.37}$$

presupunînd o joncțiune în trepte.
Metoda se aplică cel mai bine la determinarea profilului de impurități pentru straturile de rezistivitate mare pe substraturi de rezistivitate mică de același tip. Metoda capacității diferențiale determină direct concentrația de purtători spre deosebire de metodele cu sondă, care determină direct rezistivitatea.

Metoda măsurătorilor $C-V$ se bazează uzual pe măsurarea modificării capacității C cu variația în incremente mici a tensiunii inverse V pe o punte de capacitate, profilul de impurități fiind găsit după efectuarea unor calcule lungi. În prezent metoda s-a îmbunătățit prin înlocuirea punții obișnuite $C-V$ cu instrumente electronice automate și prin realizarea diodei prin evaporarea unui contact punctiform metalic care este eventual aliat sau utilizînd o sondă cu mercur drept contact metalic la semiconductor (Si, GaAs, GaP). Ultimul procedeu de realizare a diodei este evident mult mai rapid decît procedeul difuziei superficiale de impurități de tip opus. Dispozitivele actuale de măsurători $C-V$ realizate industrial permit obținerea concentrației de dopant și eventual a grosimii unui strat epitaxial de siliciu (precum și de GaAs și GaP) din determinarea capacității unei diode cu barieră Schottky (dioda siliciu—mercur) funcție de tensiunea inversă. Într-adevăr, pentru o diodă metal-semiconductor există următoarele relații:

$$C = \frac{dQ}{dV} = \left[\frac{e\,\varepsilon A^2 N}{2(V + V_d)}\right]^{1/2} \tag{9.38}$$

$$C = \frac{\varepsilon A}{x} \text{ sau } x = \frac{\varepsilon A}{C} \tag{9.39}$$

de unde

$$N = \frac{2}{\varepsilon e A^2}\left[\frac{dC^{-2}}{dV}\right]^{-1} = \frac{1}{\varepsilon e A^2} \frac{C^3}{\frac{dC}{dV}} \tag{9.40}$$

în care C este capacitatea diodei, V tensiunea inversă aplicată, x adîncimea stratului de sărăcire, $A = \pi r^2$ suprafața diodei, V_d potențialul de difuzie, ε constanța dielectrică, e sarcina electronului. Rezultă că măsurînd C funcție de V, se găsește densitatea de impurități N funcție de adîncimea x sub suprafață, adică $N(x)$.

Dielectrici. Straturile subțiri izolatoare prezintă aplicații importante pentru pasivarea dispozitivelor semiconductoare. Proprietățile electrice ale straturilor izolante care vor determina utilitatea acestora pentru pasivarea semiconductoarelor sînt proprietățile interfaciale, conductanța electrică, constanta dielectrică, tensiunea de străpungere etc.

Proprietățile interfaciale. Proprietățile interfaciale ale straturilor dielectrice sînt deduse din studiul capacităților MIS (metal-izolator—semiconductor), în care semiconductorul este Si, izolatorul este SiO_2, Si_3N_4, Al_2O_3 etc., iar metalul este Al, Au sau Hg. [179]. În cazul în care izolantul este oxidul de siliciu sau nitrura de siliciu, se utilizează expresiile capacitate MOS respectiv MNS. Capacitatea MIS are doi electrozi, unul conectat la metalul depus pe izolant denumit grilă și altul realizat printr-un contact ohmic la semiconductor. Prezintă interes capacitatea C dintre cei doi electrozi și dependența ei de tensiunea continuă V_g aplicată pe grilă, adică caracteristica $C(V_g)$. În cazul capacității MIS ideale [1] (realizate de exemplu pe siliciu tip p) măsurînd capacitatea structurii funcție de tensiunea aplicată pe grilă, rezultă o curbă $C—V_g$ ce prezintă trei zone: zona de acumulare, zona de sărăcire și zona de inversie.

Într-adevăr considerînd la început o polarizare negativă mare a grilei, golurile se vor acumula la suprafață, capacitatea fiind dată de relația $C_0 = \dfrac{\varepsilon_I S}{X_I}$ unde ε_I este permitivitatea dielectrică a izolantului, S și X_I sînt suprafața respectiv grosimea acestuia. Dielectricul condensatorului este cuprins între o placă metalică (grilă) și o altă placă echivalentă determinată de stratul de purtători majoritari (goluri) acumulați la suprafața Si. Trecînd spre tensiuni pozitive nu prea mari se realizează o regiune golită de purtători a cărei grosime crește odată cu tensiunea aplicată. În asemenea condiții, între cele două plăci apar două capacități în serie; capacitatea dielectrică și capacitatea echivalentă a stratului golit, capacitatea rezultată este mai mică decît C_0 și scade odată cu tensiunea aplicată. Pentru tensiuni de grilă suficient de mari, la suprafață se formează un strat de inversie. Între stratul de inversie și volumul semiconductorului se interpune un strat golit de purtători, a cărui grosime nu mai depinde de tensiunea apli-

[1] Capacitatea MIS ideală trebuie să îndeplinească următoarele condiții: lucrul de ieșire metal semiconductor este nul (condiția de benzi netede pentru $V_g = 0$); nu există sarcini mobile sau fixe în izolant.

Scanned with OKEN Scanner

cată pe grilă. În aceste condiții există aceleași două capacități în serie, ambele însă sînt constante, independente de V_g, capacitatea rezultantă atinge o valoare limită.

Capacitatea dispozitivului MIS variază de la valoarea maximă C_0 la valoarea minimă C_{min} conform relației:

$$\frac{C}{C_I} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\varepsilon_I^2 \varepsilon_0}{eN_A \cdot \varepsilon_s x_I^2} V_g}} \qquad (9,41)$$

în care C_I este capacitatea pe unitatea de suprafață a stratului de izolant, ε_I constanta dielectrică a izolantului, ε_0 permitivitatea vidului ($8{,}86 \times 10^{-14}$ F/cm), e sarcina electronului ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$C), N_A concentrația impurităților acceptoare, ε_s constanta dielectrică a siliciului, X_I grosimea stratului izolant, V_g tensiunea de grilă. Conform acestei relații, capacitatea scade cu rădăcina pătrată a tensiunii de grilă.

Capacitatea MIS reală prezintă o valoare a lucrului de ieșire diferită de zero, ce conduce la o deplasare pe orizontală a caracteristicii $C—V_g$.

De asemenea, într-un capacitor MIS pot exista următoarele sarcini fixe sau mobile care conduc la deplasarea caracteristicii $C—V_g$ (fig. 9.10):

1 — sarcini interfaciale datorate întreruperii rețelei semiconductorului la interfață; *2* — sarcini superficiale pozitive fixe, care există lîngă interfața izolator — Si, datorită compoziției nestoichiometrice a dielectricului la interfață; *3* — sarcini produse de radiații; *4* — sarcini de captare de polaritate opusă celei a tensiunii aplicate, care apar în stratul dielectric din substratul semiconductor; *5* — sarcini ionice (de exemplu Na^+, K^+, H^+); *6* — sarcini dipolare datorate orientării dipolilor în conformitate cu tensiunea aplicată care induce o sarcină în siliciu.

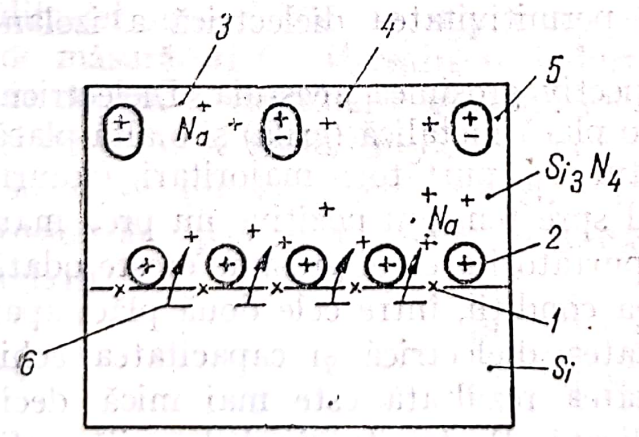


Fig. 9.10. Sarcini electrice în sistemul dielectric-siliciu (de exemplu Si_3N_4/Si):
1 — sarcini de interfață; *2* — sarcini de suprafață fixe; *3* — sarcini ionice mobile; *4* — sarcini induse de radiații; *5* — sarcini dipoli; *6* — sarcini de captare.

Compararea curbei experimentale cu cea teoretică dă deplasarea tensiunii pe axa tensiunilor adică tensiunea de benzi netede V_{BN}. Sarcina superficială de benzi netede (cantitatea de sarcină înde-

părtată astfel încît suprafața și volumul să ajungă la același potențial) este definită de expresia:

$$N_{BN} = C_I \; V_{BN}/e = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_I \cdot V_{BN}}{e \cdot X_I} \tag{9.42}$$

în care C_I este valoarea capacității pe cm², V_{BN} tensiunea de bandă plată (netedă), e sarcina electronului, N_{BN} numărul de sarcini pe cm². Tensiunea de benzi netede și de aici sarcina superficială de benzi netede, depinde de timp, temperatură și de tensiunea de polarizare pentru capacitorii măsurați în condițiile testelor polarizare — temperatură.

Straturile de izolatori servesc la pasivarea electrică a siliciului, adică la menținerea constantă a diferenței de potențial electric dintre suprafața și volumul siliciului. Această diferență se modifică datorită prezenței sarcinilor, dipolilor sau ionilor de pe sau de lîngă interfață.

În cazul straturilor de nitrură de siliciu care sînt utilizate pe scară largă (în combinație cu SiO_2) la izolarea și pasivarea dispozitivelor semiconductoare, structurile MNS prezintă dezavantaje care constau în densitatea mare a sarcinii superficiale (stărilor superficiale) și în existența sarcinii de captare. Evitarea acestor caracteristici nedorite se face utilizînd structuri MNOS care prezintă stabilitate electrică bună (oxidul termic asigură o densitate scăzută de sarcină superficială și absența sarcinii de captare interfaciale). Deplasarea curbei $C(V_g)$ are loc și sub influența temperaturii sau a tensiunii aplicate. Aceste instabilități electrice se explică prin procesele de redistribuire a sarcinii mobile din izolant. Caracteristica se va deplasa într-un sens sau în celălalt în concordanță cu polaritatea pozitivă sau negativă a tensiunii aplicată pe grilă. Instabilitățile datorate sarcinii de captare și sarcinii dipolilor apar la V_g mare și la testul de încercare polarizare-temperatură, respectiv. Sarcina de suprafață apare chiar la temperatura camerei și la valori V_g scăzute (fig. 9.11).

Eliminarea instabilității caracteristicii $C—V_g$ determinată de prezența sarcinilor mobile în izolator se realizează printr-o tehnologie care să evite contaminarea ionică precum și printr-un tratament de stabilizare aplicat structurii, astfel că deplasarea caracteristicilor sub influența temperaturii și/sau a cîmpului electric se reduce foarte mult ajungînd la ordinul zecimilor de volt.

Trasarea curbelor $C—V_g$ se realizează cu ajutorul unui montaj prezentat în fig. 9.12.

Tensiunea de străpungere. Se determină prin polarizarea capacitorului MIS cu o creștere continuă a tensiunii. Străpungerea capacitorului apare cînd curentul de scurgere atinge o valoare anormal de mare. Tensiunea de străpungere a dielectricilor (circa 10^7 V/cm pentru

Scanned with OKEN Scanner

Si_3N_4 etc.) este independentă de suprafața de contact, grosimea stratului subțire, tipul de conductivitate al substratului.

Constanta dielectrică ε_I. Se calculează după formula cunoscută.

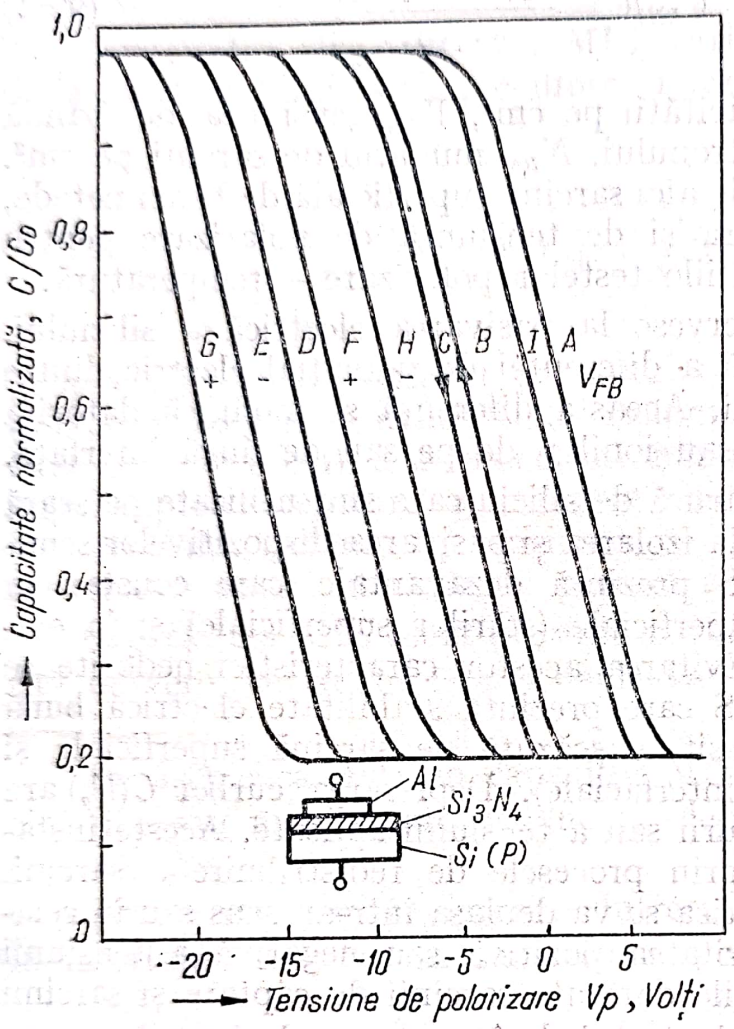


Fig. 9.11. Curbe tipice capacitate-tensiune în cazul capacitorului MIS (de exemplu MNS) pentru Si tip *p*:

A — curba teoretică; *B*, *C* — curbe ce arată histereza capacitorului MNS; *D* — curba capacitorului imediat după depunere; *E*, *F* — curbe după supunerea capacitorului la tensiuni de polarizare mari negative și pozitive; *G*, *H* — curbe după supunerea capacitorului la testul de încercare polarizare — temperatură (100 · V, 300°C, 30 min); *I* — curba obținută în cazul capacitorului MNOS.

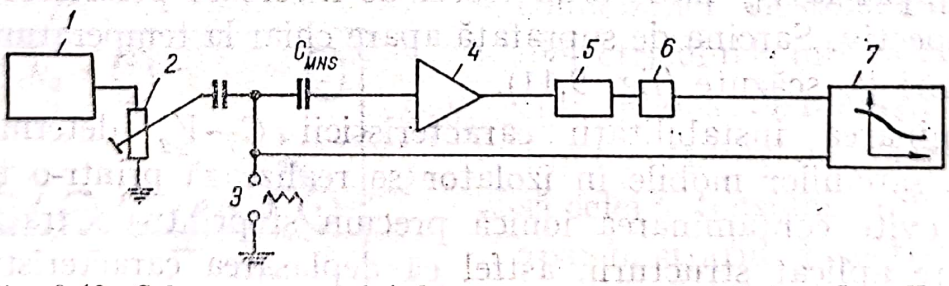


Fig. 9.12. Schema aparatului de trasare a caracteristicilor $C - V_g$:

1 — oscilator de 1 MHz; *2* — blocarea curentului continuu; *3* — tensiune continuă de polarizare (rampa de tensiune); *4* — amplificator; *5* — detector; *6* — amplificator de curent continuu; *7* — înregistrator *X*—*Y*,

Cunoscînd ε_I și măsurînd C se poate determina grosimea stratului dielectric. În cazul unui dielectric mixt, de exemplu capacitorul MNOS, grosimea echivalentă a dielectricului este calculată după formula:

$$X_{ech} = X_{SiO_2} + \frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{Si_3N_4}} X_{Si_3N_4} \qquad (9.43)$$

în care X_{SiO_2}, $X_{Si_3N_4}$ sînt grosimile structurilor de SiO_2 și Si_3N_4 și ε_{SiO_2}, $\varepsilon_{Si_3N_4}$ sînt constantele dielectrice corespunzătoare.

Conductibilitatea electrică. Deoarece banda interzisă a dielectricilor este mare conductibilitatea electrică este foarte mică. Pentru a asigura o conductibilitate în dielectrici, se injectează purtători prin contacte. Astfel stratul dielectric se plasează între doi electrozi metalici alcătuind un sistem metal-izolator-metal (prescurtat MIM) de tip condensator.

Transportul purtătorilor prin straturile dielectrice plasate între cei doi electrozi se asigură prin mai multe tipuri de mecanisme, care se împart în două categorii: procese determinate de bariera de potențial existentă la interfața metal-izolator și procese de volum sau procese de emisie internă (emisie de electroni datorită cîmpului electric intern). Din prima categorie fac parte emisia termoelectronică Schottky și efectul tunel, iar din cea de-a doua efectul tunel Zener (tunelarea de la banda de valență la banda de conducție a izolatorului), conducția prin salturi (efectul tunel de la o capcană la alta), efectul tunel de la o capcană din banda interzisă în banda de conducție, emisia de electroni stimulată termic de la o capcană (emisie Poole-Frenkel), precum și conducția ionică.

Pentru un izolator dat, fiecare proces de conducție poate predomina în anumite condiții de temperatură și cîmp electric (tensiune) aplicat. Mecanismul de conducție în dielectrici se determină experimental din curbele curent-tensiune și curent-valoarea reciprocă a temperaturii absolute ($1/T$). De exemplu în cazul straturilor de Si_3N_4 s-a obținut o dependență neliniară a curentului de tensiune, anume $\ln I$ este proporțional cu $V^{1/2}$. Această dependență se explică prin mecanismul conducției în straturile de Si_3N_4 care nu respectă în acest caz legea lui Ohm (mecanism Poole-Frankel). Conform mecanismului Poole-Frenkel, conducția are loc cu ajutorul electronilor sau golurilor ce apar prin ionizarea termică, stimulată de cîmpul electric al nivelurilor de captare (impurități) din stratul de Si_3N_4. Din dependența curentului de $1/T$ la cîmp constant s-a constatat că curentul de conducție în Si_3N_4 poate fi separat în trei componente: un curent datorat emisiei Poole-Frenkel (dependent exponențial de temperatură), care predomină la temperaturi mari și cîmpuri mari, un curent (independent de temperatură) datorită emisiei tunel a electronilor captați în banda de conducție care predomină la temperaturi joase și cîmpuri mari și o componentă ohmică care contribuie la transportul curentului la cîmpuri joase și temperaturi moderate.

Scanned with OKEN Scanner

9.3.2. Proprietăți magnetice

Studiul efectului Hall este de o importanță deosebită pentru straturile subțiri semiconductoare [2]. Totodată, straturile subțiri cu bule magnetice și straturile subțiri supraconductoare prezintă proprietăți magnetice interesante pentru aplicații.

Efectul Hall. Furnizează (dacă se efectuează și măsurarea rezistivității electrice) date asupra densității, tipul n sau p și mobilității μ a purtătorilor liberi prezenți în straturile subțiri semiconductoare.

Cea mai obișnuită aplicație a efectului Hall este aceea de factor de calitate al stratului subțire obținut prin diverse procedee. De obicei se studiază influența următorilor factori ai procesului de depunere asupra concentrației și mobilității purtătorilor: puritatea surselor, viteza de depunere, temperatura de depunere, natura substratului, grosimea stratului subțire. Variațiile observate se pot explica astfel: densitățile de purtători pot scădea datorită creșterii purității sau datorită creșterii contaminării ca urmare a compensării, iar mobilitățile cresc datorită reducerii conținutului de impurități sau creșterii dimensiunii granulelor. Măsurarea efectului Hall pe un domeniu de temperaturi, de obicei la temperatura azotului lichid (77 K) și la temperatura camerei (298 K), permite cunoașterea dependenței de temperatură a concentrației și mobilității purtătorilor.

Măsurătorile mobilității Hall se efectuează pentru straturi subțiri depuse pe diverse substraturi prin metoda standard Van der Pauw, utilizînd o probă cu patru contacte lîngă margine. Mobilitatea Hall este dată de relația:

$$\mu_H = \frac{d \cdot V_H}{B \cdot I_H \cdot \rho} = \frac{d \cdot R_H}{B \cdot \rho} \tag{9.44}$$

în care

$$\rho = \frac{\pi d}{ln2} \cdot \frac{V_S}{I_S} = \frac{\pi d}{ln2} R_S \tag{9.45}$$

unde d este grosimea probei, I_S curentul trecut prin două contacte adiacente, V_S tensiunea corespunzătoare la celelalte două contacte adiacente, I_H curentul trecut prin două contacte opuse și V_H tensiunea corespunzătoare observată la celelalte două contacte opuse cînd se aplică un cîmp magnetic de inducție B, R_H și R_S fiind rapoartele $\frac{V_H}{I_S}$ și $\frac{V_S}{I_S}$ respectiv. Concentrația de donori și acceptori activi poate fi obținută din relația cunoscută $\rho = 1/e \cdot \mu_H \cdot N$, unde N este numărul de donori sau acceptori, e sarcina electronică, ρ rezistivitatea, μ_H mobilitatea Hall.

Efectul Hall s-a folosit pentru studiul straturilor subțiri homo- și heteroepitaxiale de Ge, Si, GaAs, $GaAs_{1-x}P_x$, CdS etc., precum și a straturilor policristaline sau amorfe de Si etc.

Straturile subțiri cu bule magnetice conțin domenii de forma unor cilindri circulari drepți, cu axa perpendiculară pe suprafața stratului, denumite pe scurt domenii cilindrice magnetice sau bule magnetice [80].

Proprietățile materialelor magnetice cu domenii cilindrice se împart în proprietăți statice (anizotropia uniaxială, magnetizarea la saturație, lungimea caracteristică, grosimea stratului, interval de stabilitate, energia pereților de domenii, constanta de schimb, cîmpul coercitiv, factorul de calitate etc.) și proprietăți dinamice (viteza de deplasare a pereților de domenii, mobilitatea pereților de domenii etc.).

Condițiile necesare apariției unei structuri cu domenii magnetice cilindrice (bule magnetice) într-un strat subțire sînt existența unei anizotropii magnetice uniaxiale cu direcția de ușoară magnetizare perpendiculară pe suprafața stratului și satisfacerea următoarei relații între cîmpul de anizotropie H_A (sau constanta de anizotropie K_U) și magnetizarea la saturație $4\pi M_S$:

$$H_A/4\pi M_S > 1 \quad \text{sau} \quad K_U/2\pi M_S^2 > 1 \tag{946}$$

deoarece $H_A = 2\ K_U/M_S$.

Scanned with OKEN Scanner

Structura de domenii a unui strat subțire dintr-un material magnetic care îndeplinește condițiile arătate este prezentată în fig. 9.13. La aplicarea unui cîmp magnetic perpendicular pe suprafața stratului subțire, structura de domenii tip bandă existentă

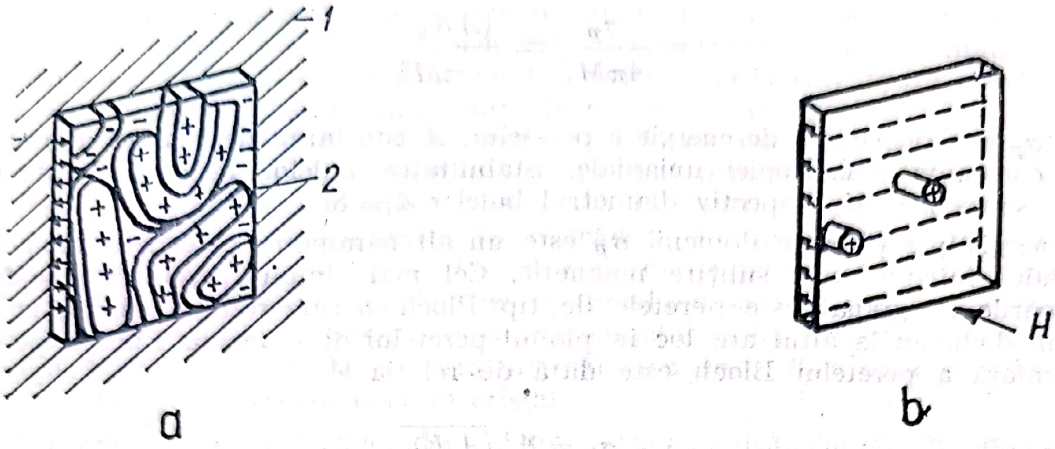


Fig. 9.13. Formarea domeniilor magnetice de formă cilindrică (bule magnetice) într-un strat epitaxial de granat (*2*) crescut pe substrat nemagnetic (*1*):

a — domenii magnetice în formă de bandă, orientate în mod egal în sus și în jos. astfel ca proba să fie neutră din punct de vedere magnetic (absența cîmpului magnetic extern); *b* — bule magnetice, a căror polaritate este opusă cîmpului magnetic înconjurător, obținute prin îngustarea domeniilor în formă de bandă, cîmp magnetic extern H mare).

în stare demagnetizată se va modifica datorită lărgirii domeniilor care au vectorul magnetizării orientat în direcția cîmpului aplicat și îngustării celor orientate antiparalel. Odată cu creșterea cîmpului aplicat, domeniile cu un singur perete se micșorează pînă devin cilindrice. Există un interval de valori ale cîmpului magnetic denumit interval de stabilitate, în care apar și sînt stabile bulele magnetice: pentru un cîmp mai mare bulele dispar, iar pentru un cîmp mai mic apar domeniile de tip bandă.

Anizotropia uniaxială este de două feluri: anizotropia uniaxială intrinsecă determinată de structura cristalografică, precum și o anizotropie uniaxială indusă în procesul de creștere (K_g) sau de tensiunile mecanice datorate diferenței între constantele de rețea ale substratului și ale păturii epitaxiale (K_σ). De exemplu în cazul granaților $R_3Fe_5O_{12}$ (R = ion de pămînt rar), există o anizotropie magnetocristalină cubică caracterizată prin constanta $K_1 < 0$, direcția de ușoară magnetizare fiind (111); o anizotropie uniaxială indusă de tensiuni K_σ dată de relația:

$$K_\sigma = \frac{3}{2}\lambda\sigma, \tag{9.47}$$

unde λ este coeficientul de magnetostricțiune în direcția (111) de creștere a stratului subțire de granat și σ tensiunea în planul stratului; și o anizotropie de creștere datorită ordonării preferențiale a ionilor de pămînt rar din granat. Anizotropia magnetică poate fi controlată prin tratamente termice în azot sau oxigen, implantare de ioni, modificarea compoziției etc. Obținerea unui strat subțire cu o anumită valoare a anizotropiei uniaxiale se realizează prin alegerea unei combinații adecvate de ioni ai pămînturilor rare și a unui grad de compatibilitate structurală între stratul subțire și substrat.

Magnetizarea la saturație M_s, parametru ce determină dimensiunea bulelor magnetice, este o constantă de material care depinde de distribuția ionilor magnetici pe subrețelele magnetice și de orientarea reciprocă a momentelor subrețelelor. În cazul granaților momentul magnetic apare datorită necompensării momentelor magnetice ale ionilor de fier din pozițiile octaedrice și tetraedrice. Ordonarea de tip ferimagnetic (model Néel) se realizează prin intermediul unei interacțiuni puternice între ionii de fier situați în poziții octaedrice și tetraedrice.

Grosimea stratului subțire h determină, de asemenea, diametrul bulelor magnetice, independent de compoziție, orientare și cîmpul magnetic aplicat perpendicular pe suprafața stratului. Valoarea optimă a grosimii este de 0,1—2,5 μm. Lungimea caracteristică l este definită de relația:

$$l = \frac{\sigma_p}{4\pi M_S^2} = \frac{(A K_u)^{1/2}}{\pi M_S^2} \tag{9.48}$$

în care σ_p este densitatea de energie a peretelui, A constanta de schimb a materialului și K_u constanta anizotropiei uniaxiale. Stabilitatea bulelor magnetice este maximă dacă grosimea $h = 4l$, respectiv diametrul bulelor $d = 8l$.

Energia pereților de domenii σ_p este un alt parametru care determină mărimea domeniului într-un strat subțire magnetic. Cel mai simplu perete care se formează în straturile de granat este peretele de tip Bloch în care rotația spinilor la trecerea de la un domeniu la altul are loc în planul peretelui de domeniu. Energia pe unitatea de suprafață a peretelui Bloch este dată de relația

$$\sigma_p = 4\sqrt{A K_u} \tag{9.49}$$

sau

$$\sigma_p = 4\pi l M_S^2 \tag{9.50}$$

Constanta de schimb A exprimă mărimea interacțiilor de supraschimb care determină stabilitatea termică a domeniilor cilindrice. Materialele cu bule magnetice au o stabilitate termică bună dacă A are o valoare mare.

Cîmpul coercitiv H_c, pentru materialele cu bule magnetice trebuie să fie cît mai mic posibil. Valoarea lui poate fi obținută de exemplu cu ajutorul relației:

$$H_c = 4\pi M_s \frac{3\pi d^3 h}{8r^4} \tag{9.51}$$

unde r este distanța dintre două bule, d diametrul bulei.

Factorul de calitate al materialului este dat de raportul dintre energia de anizotropie pe unitatea de volum și energia cîmpului de demagnetizare ($2\pi M_S^2$):

$$Q = K_u/2\,\pi M_S^2 \tag{9.52}$$

Expresia lui l devine:

$$l = (2/\pi)^{1/2} (AQ)^{1/2}/M_s \tag{9.53}$$

Astfel diametrul optim al bulelor, $d = 8l$ este proporțional cu rădăcina pătrată a produsului AQ și invers proporțional cu M_s. Condiția de stabilitate a bulelor este $Q > 1$.

Viteza domeniului cilindric depinde de cîmpul aplicat, de compoziția materialului, de tratamentele termice aplicate, fiind dată de relația:

$$v = \frac{\mu_p}{2}\left(\Delta H - \frac{8}{\pi} H_c\right), \tag{9.54}$$

unde μ este mobilitatea peretelui de domeniu, ΔH este produsul dintre gradientul de cîmp și diametrul bulei, $\Delta H = (\mathrm{d}H/\mathrm{d}R)d$, H_c este cîmpul coercitiv.

Mobilitatea pereților de domenii este dată de relația:

$$\mu_p = \frac{g}{\pi\alpha}\Delta\omega = \frac{g}{\alpha}\left(\frac{A}{K_u}\right)^{1/2}, \tag{9.55}$$

unde $\Delta\omega = \pi \cdot (A/K_u)^{1/2}$ este lățimea peretelui Bloch, g — raportul giromagnetic, α — parametrul de atenuare Gilbert. Mobilitatea se poate mări prin creșterea lui A sau g sau prin micșorarea lui α și K_u.

Straturile subțiri supraconductoare (metale, aliaje metalice, compuși semiconductori) ca și materialele masive, prezintă fenomenul de creștere bruscă a conductibilității electrice la temperaturi apropiate de zero absolut. Temperatura la care apare starea supraconductoare se numește temperatura de tranziție sau temperatură critică (T_c). Domeniul temperaturilor critice se întinde de la temperaturi foarte joase apropiate de 0°K pînă la valoarea maximă de 22,5 K obținută în prezent pentru straturile de Nb_3Ge. În general scăderea temperaturii conduce la scăderea interacțiunii purtătorilor de sarcină cu rețeaua cristalină și corespunzător la o scădere a rezistivității materialului care trebuie să tindă către zero la 0°K. Există însă multe materiale care se abat de la regula de mai sus și anume rezistivitatea materialului se anulează la o temperatură mai mare de 0°K, materialul devenind supraconductor. Fenomenul supraconductibilității se explică prin formarea la temperaturi mai mici decît T_c a unor perechi stabile de electroni care se pot deplasa liber în cristal.

Pentru temperaturi mai mici decît temperatura critică, starea de supraconductibilitate poate înceta dacă supraconductorul este pus într-un cîmp magnetic suficient de puternic, a cărui valoare minimă denumită cîmp magnetic de prag sau cîmp magnetic critic H_c variază cu temperatura conform relației:

$$H_c = H_0\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \qquad (9.56)$$

unde $H_0 = H_c$ la $T = 0°K$; H_0 este funcție de material și reprezintă cîmpul necesar pentru anularea supraconductibilității la temperatura de 0°K.

Dacă printr-un supraconductor trece un curent intens care crează un cîmp magnetic ce atinge valoarea corespunzătoare cîmpului critic H_c, supraconductibilitatea este, de asemenea, distrusă.

9.3.3. Acțiunea radiațiilor nucleare asupra straturilor subțiri

Studiul efectelor radiațiilor asupra straturilor subțiri are ca scop următoarele direcții principale: necesitatea clarificării proceselor fundamentale de captare ce apar mai ales în dielectrici; necesitatea cercetării preventive asupra sensibilității la radiații a materialelor care pot avea utilizări în dispozitive; perfecționarea dispozitivelor care prin modul lor de funcționare sînt foarte sensibile la modificările suferite de materialele componente; aplicații în care dispozitivele trebuie să lucreze sub acțiunea radiațiilor; îmbunătățirea performanțelor dispozitivelor prin modificarea anumitor proprietăți sub acțiunea radiațiilor [81].

Efectele radiațiilor asupra straturilor subțiri sînt în general similare cu cele asupra materialelor masive, fiind clasificate în două mari categorii principale: efecte de dislocuire și efecte de ionizare.

Efectele de dislocuire constau în deplasarea atomilor din pozițiile lor normale din rețeaua cristalină în alte poziții. Cele mai simple forme ale defectelor reticulare rezultate sînt pozițiile reticulare vacante (vacanțe) și introducerea de atomi între pozițiile reticulare (atomi interstițiali).

Efectele de ionizare sînt efecte produse de particulele radiante încărcate, primare și secundare, de energie scăzută, care își pierd majoritatea energiei prin formarea de perechi electron-ion, electron-gol, radicali liberi etc. de-a lungul traseului străbătut. Numărul de perechi electron-gol formate depinde numai de energia de ionizare cedată, independent de tipul particulei primare. Comportarea ulterioară a purtătorilor de sarcină poate depinde de densitatea de ionizare de-a lungul traseului particulei îndeosebi în cazul izolatorilor, în metale și semiconductoare acest efect nefiind observat.

Scanned with OKEN Scanner

Acțiunea radiațiilor nucleare prezintă o importanță practică deosebită în cazul straturilor epitaxiale semiconductoare (Si etc.) și a straturilor dielectrice (SiO_2, Si_3N_4, Al_2O_3 etc.).

Straturile subțiri semiconductoare epitaxiale (de exemplu Si) sînt influențate de acțiunea particulelor grele în special neutronii care produc deteriorări de deplasare. Deteriorarea siliciului epitaxial, de exemplu Si(n)/Si(p), provocată de neutroni se produce datorită deplasării atomilor rețelei. Dacă, după iradiere, materialul este lăsat să se stabilizeze la temperatura camerei, regiunile deteriorate dau naștere la trei efecte importante asupra proprietăților electrice ale materialului, anume: scăderea timpului de viață, micșorarea concentrației și scăderea mobilității purtătorilor.

Straturile dielectrice (de exemplu SiO_2) sînt deteriorate sub acțiunea diverselor tipuri de radiații întîlnite în procesele tipice de prelucrare a acestora și anume: corodarea în plasmă, implantarea ionică etc.

Drept rezultat al iradierii unei structuri MOS (metal-oxid-semiconductor) apar următoarele deteriorări. Formarea unei sarcini spațiale fixe pozitive în apropierea interfeței Si—SiO_2, a cărei mărime crește cu doza radiației. Sarcina fixă pozitivă poate fi eliminată prin tratament termic la 150—500°C. Crearea de stări de suprafață rapide la interfața Si—SiO_2. Aceste stări cresc, de asemenea, cu doza și se saturează, dar spre deosebire de sarcina spațială fixă, sînt independente de polarizarea în timpul iradierii. Stările de suprafață rapide pot fi îndepărtate prin tratament termic al metalului la 400—500°C în azot sau gaz de formare (N_2—H_2). În multe cazuri apare și o sarcină mobilă. Fenomene neelectrice ca de pildă creșterea densității, creșterea sau scăderea indicelui de refracție depinzînd de condițiile iradierii și de materialul SiO_2 inițial, o viteză de corodare sporită, creșterea absorbției optice.

9.4. Proprietăți chimice

9.4.1. Corodarea chimică a straturilor subțiri

Corodarea chimică a straturilor subțiri cristaline și amorfe ca și corodarea substraturilor, joacă un rol esențial în tehnologia dispozitivelor semiconductoare [82—83]. Corodarea se folosește atît pentru crearea unei configurații dorite în stratul subțire, cît și pentru caracterizarea trăsăturilor structurale și compoziționale ale acestuia. Astfel compararea vitezelor de corodare obținute pentru același strat subțire preparat în diverse condiții (de exemplu SiO_2, Si_3N_4, Al_2O_3 etc.) permite tragerea unor concluzii privitoare la porozitatea, densitatea stoichiometrică, tăria legăturilor chimice, precum și a impurităților prezente. În unele cazuri (de exemplu oxizii dopați: sticlele boro —, fosfo-și arsenosilicatice) s-a stabilit că dependența vitezei de corodare (în soluția tampon de HF) a stratului subțire de compoziția acestuia permite determinarea nedistructivă a compoziției. De asemenea, cunoașterea timpului de corodare a straturilor de compoziție cunoscută poate fi utilizată, după calibrare, la măsurarea grosimii straturilor. De asemenea în fabricarea dispozitivelor semiconductoare și a circuitelor integrate există multe trepte de procesare care implică corodarea totală sau parțială a diverselor straturi subțiri semiconductoare, (Si policristalin, Si epitaxial etc.), dielectrice (SiO_2, Si_3N_4 etc.) sau metalice. Corodarea chimică umedă selectivă a straturilor subțiri se obține de

Scanned with OKEN Scanner

obicei prin mascarea acestora cu un strat de fotorezist sau cu orice alt strat rezistent la atacul chimic (de exemplu Si_3N_4 pentru atacul SiO_2 cu 48% HF, SiO_2 pentru corodarea Si_3N_4 cu H_3PO_4 85% etc.) Procesul de corodare chimică umedă a straturilor subțiri trebuie controlat astfel încît să permită obținerea profilului dorit (de exemplu obținerea de ferestre înclinate la ≈ 450 în straturile de SiO_2 prin corodare cu amestecul tampon NH_4F: HF etc.) și să se evite corodarea stratului sau substratului pe sub mască (de exemplu utilizînd monitoare optice care permit supravegherea corodării în cazul straturilor SiO_2 sau Si_3N_4 pe substraturi de siliciu etc.) Mecanismul corodării (proces de natură electrochimică), tipurile de procese de corodare chimică (corodarea izotropă sau anizotropă în fază lichidă, corodarea electrochimică, corodarea chimică selectivă, corodarea cu gaz sau în fază de vapori) precum și sistemele de reactanți utilizate pentru straturile subțiri (semiconductoare etc.) sînt similare cu cele implicate în corodarea substraturilor (semiconductoare cu Si, Ge, GaAs, etc.) fiind discutate detaliat în 10.2. În tabelul 9.1 sînt prezentate principalele sisteme de reactanți utilizate atît pentru corodarea straturilor subțiri cît și a substraturilor.

Tabelul 9.1.

Corodanți chimici ai substraturilor și straturilor subțiri

Substrat (strat)	Corodanți
Si	*Izotrop*: $5HNO_3 - 3HF - 3CH_3COOH$ (CP4A); $3HNO_3 - 1HF - 1OCH_3COOH$ (Dash); $HNO_3 - HF - H_2O$; $HClO_4 - HNO_3 - HF - CH_3COOH$; $HF - CH_3COOH - KMnO_4$; $15HNO_3 - 5CH_3COOH - 2HF$ (corodantul planar); 110 ml CH_3COOH – 100 ml HNO_3 – 50ml HF – $3gI_2$; *Anizotrop*: 20% NaOH sau KOH (80%); 64% N_2H_4 (90%); 30 ml$NH_2(CH_2)_2NH_2$ – 6g ($C_6H_4(OH)_2$ – 20 ml H_2O(85°C); $1NH_4OH$ (60%) – $5H_2O$ (90°C). *Selectiv*: KOH izopropanol – CH_3OH (80°C); $NH_2(CH_2)_2\ NH_2 - C_6H_4(OH)_2 - H_2O$; $1HF - 3HNO_3 - 8CH_3COOH$; *Electrochimic*: 5% HF; 5,5N KOH (80°C); *Gaz*: $HCl - H_2$, $SF_6 - H_2$, $HBr - H_2$, $HI - H_2$, Cl_2, $H_2S - H_2$, $HI - HF$, H_2O (> 1050°C) *Mecano-chimic*: silicagel + NaOH; $Cu(NO_3)_2 + NH_4F$ (soluție).
Ge	*Izotrop*: $5H_2O - 1H_2O_2$; $4H_2O - 1HF - 1H_2O_2$; $H_2P - H_2O_2 - NaOH$ (70°); $H_2O - NaOCl$; $5HNO_3 - 3HF - 3CH_3COOH$; $5HNO_3 - 3HF - 3CH_3COOH - 0{,}06Br_2$; $5NHO_3 - 3HF - 3CH_3COOH - 0{,}06I_2$; *Electrochimic*: 5% HF; *Gaz*: $HCl - H_2$; $HI - H_2$; $H_2S - H_2$; $H_2O - H_2$ (900°C); *Mecano-chimic*: silicagel – NaOH – H_2O_2.
SiC	$1NaOH - 1K_3Fe(CN)_6 - H_2O$(110°C); Na_2O_2 (350°C); NaOH, KOH (600°C); F_2; HCl; O_2; Cl_2; ClF_3 (200°C); $Cl_2 - O_2 - Ar$ (1050°C).
BN	$HCl - H_2$
BP	$HCl - H_2$ (800°C)

Tabelul 9.1 (continuare)

Substrat (strat)	Corodanți
AlN	$1H_3PO_4 - 3H_2SO_4$; 85% H_3PO_4; 10% NaOH.
AlP	2% HCl
AlAs	2% HCl
GaN	H_3PO_4 85% (185°C); NaOH, KOH (600°C), $K_2S_2O_8$ (800°C); 50% NaOH (90°C); -,1N NaOH (electrolitic).
GaP	*Izotrop*: 1—20% Br_2 în CH_3OH; $2HCl - 1HNO_3 - 2H_2O$ (60°C); $CH_3OH - Cl_2$; $H_2O - Cl_2$; $H_2O - I_2$; 1M $K_3Fe(CN)_6$ — 0,5 M KOH; $Br_2 - H_3PO_4 - CH_3OH$ (50°C); $5H_2SO_4 - 1H_2O_2$ (80°C); *Anizotrop*: $HCl - HNO_3 - H_2O$; $2HCl - 2H_2SO_4 - 1HNO_3 - 2iH_2O$; $2HNO_3 - 1HCl$; $3HCl - 1HNO_3$ (apă regală); H_3PO_4 70% (185°C) *Selectiv*: $1HF - 1H_2O_2$; $3H_2SO_4 - 1H_2O_2$ (33%) — $1H_2O$ (60°C) *Electrochimic*: 7NaOCl (5%) — 1HCl; 0,1N HNO_3.
GaAs	*Izotrop*: $Br_2 - CH_3OH$; NaOH — H_2O_2; $H_2SO_4 - H_2O_2 - H_2O$; $NH_4OH - H_2O_2 - H_2O$; 8 glicerină — 1HCl — $1HNO_3$; $40HCl - 4H_2O_2 - 1H_2O$; $700H_2O_2 - 1NH_4OH$; $NaOCl - H_2O$; $3H_2SO_4 - 1H_2O_2 - 1H_2O$; $3HNO_3 - 2H_2O - 1HF$; $4H_2O_2 - 1H_2SO_4 - 1HF$; $4H_2SO_4 - 1H_2O_2 - 1H_2O$; *Anizotrop*: 1% Br_2 în CH_3OH; 0,3N $NH_4OH - 0,1NH_2O_2$; $49H_3PO_4 - 11HNO_3$ (60°C); $8H_2O_2 - 1H_2SO_4 - 1H_2O$; $3CH_3OH - 1H_3PO_4 - 1H_2O_2$; 10 acid citric 50% — $1H_2O_2$ 30% — H_2O; *Selectiv*: $FeSO_4$ — EDTA — UV; I_2 — KI; $K_3Fe(CN)_6 - K_4Fe(CN)_6$ $C_6H_4O_2 - C_4H_6O_2$ (mediu acid sau alcalin); $FeCl_3 - FeCl_2$, $Ce(SO_4)_2 - Ce(NO_3)_3$ (mediu acid); *Electrochimic*: 10—40% NaOH(KOH); NaOH — EDTA — H_2O — UV; HCl — H_2O; 0,1N HNO_3; $25HClO_4 - 75CH_3COOH$; *Gaz*: $HCl - H_2$; $AsCl_3 - H_2$; $H_2O - H_2 - N_2$.
GaSb	1—20% Br_2 în CH_3OH; $2HNO_3 - HF - 1CH_3COOH$; $1H_2O - 1HCl - 2H_2O$.
InP	1 — 20% Br_2 în CH_3OH; $1HCl - 1HNO_3$; 0,4N $FeCl_3$ în HCl; $6H_2O - 6HNO_3 - 6HCl$.
InAs	1 — 20% Br_2 în CH_3OH; CP4; HCl conc. (75°C); $3HNO_3 - 1HF - 2H_2O$.
InSb	$1HNO_3$ — $2HF$; — $1CH_3COOH$; 0,2N $FeCl_3$ în HCl; I_2 în CH_3OH;
ZnS	0,5M $K_2Cr_2O_7$ în $16NH_2SO_4$ (95°C); HNO_3.
ZnSe	0,5% Br_2 în CH_3OH; $3HNO_3 - 1HCl$
ZnTe	$3HNO_3 - 4HF$; $2H_2O_2 - 3HF - 1H_2O$; 0,5% Br_2 în CH_3OH
CdS	ml H_2SO_4 — 100 ml H_2O — 0,08 Cr_2O_3 (80°C); $6HNO_3 - 6CH_3COOH - 1H_2O$; 0,5M $K_2Cr_2O_7$ în $16NH_2SO_4$ (95°C); HCl — KCl; $HNO_3 - SiO_2 - AlCl_3 - H_2O$, HCl.
CdSe	$30HNO_3 - 0,1HCl - 20H_2SO_4 - 10CH_3COOH$ (40°C); $1HNO_3 - 1$ HCl.
CdTe	$2H_2O_2 - 3HF - 1H_2O$; 0,5% Br_2 în CH_3OH; 10 ml HNO_3 — 20 ml H_2O — 4g K_2CrO_7; 0,5% Br_2 în CH_3OH + 10 mg $AgNO_3$; $2HNO_3 - 2HCl - 1H_2O$.
PbS	1HCl — 3 tiouree 10% (60°C); 30 HCl — $10HNO_3 - 1CH_3COOH$ (50°C); apă regală (45°C).
Pb_1 Sn Te	5% Br_2 în HBr conc.
Hg_x Cd_{1-x} Te	$15HNO_3c - 15H_2O - 1HClc$ — 1 (5% Br_2 în CH_3OH)
PbS_{1-x} Se_x	3HClc — $1HNO_3c$ (45°)
SiO_2	HF 48%; 40% NH_4F — 48% HF (7: 1); 454g NH_4F — 163 ml 48% HF — 654 ml H_2O; 15 HF 48% — $10HNO_3$ 70% — 300 H_2O (corodant P).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.1 (continuare)

Substrat (strat)	Corodanți
Si_3N_4	HF 48% ; H_3PO_4 85% (180°C) ; 40% NH_4F — 48% HF (7: 1) 3 HFc — — 10 HNO_3c (70°C).
Al_2O_3	85% H_3PO_4 (55°C) ; 5% HF ; HF — NH_4F.
Al	20% NaOH (60°C) ; 20% HCl (80°C) ; 25% NaOH — CH_3OH (1: 1) la 30°C ; HCl 37% — $FeCl_3$; 80 H_3PO_4 — 5 HNO_3 — 20 H_2O (40°C)
Cr	50 glicerină — 50HClc ; Zn + HClc ; 9 $Ce_2(SO_4)_3$ — 1 HNO_3c ; 165 g $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ — 450 $HClO_4$ 70% — 500 H_2O (50°) ; 450 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ — 135 g $ZnCl_2$ — 30 H_3PO_4 85% — 400 H_2O ; $K_3Fe(CN)_6$ — NaOH — H_2O.
Cu	30% $FeCl_3$; H_2SO_4 — CrO_3 ; $(NH_4)_2S_2O_8$; KI — I_2 — H_2O
Au	3HCl — 1 HNO_3c ; KI — I_2 — H_2O ; KCN — KOH — H_2O_2
Hf	1% HF
Ag	55% $Fe(NO_3)$ (50%) ; $Fe(NO_3)_3$ — etilenglicol — H_2O ; KI — I_2 — — H_2O, HNO_3c — H_2O ; HNO_3c — glicerină
Ta	HNO_3 — HF — H_2O ; NaOH — H_2O_2 (90°C)
Ti	HF 48% — H_2O (30°C) ; HF — HNO_3 — H_2O (30°C)
Pt	3HClc — 1 HNO_3c ; H_2O_2 — KCN — KOH
Mo	1 HNO_3c — 1 H_2SO_4c — 1 H_2O ; $K_3Fe(CN)_6$ — NaOH — oxalat de Na — H_2O ; $K_3Fe(CN)_6$ — KOH — H_2O.
W	$K_3Fe(CN)_6$ — KOH — H_2O ; $(NH_4)_2S_2O_8$ — KOH ; H_2O_2 — NaOH ; HNO_3 — HF
SnO_2	Zn — HCl 37%
In_2O_3	HCl 37%
In_2O_3 ; SnO_2	Zn + HCl 37% ; HI 55% ; HF 48%
Nb_3Ge, Nb_3Sn	90 H_2SO_4 : 10HF
$Gd_5Ga_5O_{12}$	85% H_3PO_4 (170°C)
MFe_2O_4	85% H_3PO_4 (170°C)
Safir	1 H_2SO_4 — 1 H_3PO_4 (285°C) ; $Na_2B_4O_7$ (1100°C) ; H_3PO_4 (500°C) ; H_2SO_4 ; KOH (600°C) ; V_2O_5 topit ; PbF_2 (850°) ; SF_6 ; $CClF_3$; HCl — — H_2 ; F_2 (1200°) $K_2S_2O_4$ (450°C) ; B_2O_3 ; H_2 (1500°C)
Spinel	3 H_2SO_4 — 1 H_3PO_4 (250°C)
Grafit	3 HNO_3 — 1 H_2SO_4.

9.4.2. Corodarea în plasmă

Corodarea în plasmă constă în corodarea selectivă a unui meterial din reacție cu radicali chimici activi, într-o descărcare luminiscentă 84]. Corodarea în plasmă este o metodă avantajoasă pentru definirea configurațiilor dorite în metale, izolatori și semiconductori în fabricarea circuitelor integrate. Procesul oferă randamente mari, o reproductibilitate și selectivitate excelentă, o rezoluție îmbunătățită (< 1 μm), o corodare pe sub mască neglijabilă, un control al profilului de corodare a treptelor, la un cost scăzut.

Cel mai aplicat în prezent este procesul de corodare în plasma produsă printr-o descărcare luminiscentă într-un amestec binar constînd

printr-o hidrocarbură fluorurată (de exemplu CF_4) cu oxigen gazos. Reacțiile de corodare ale filmelor de SiO_2, de nitruri de siliciu de diverse compoziții Si_3N_4, $Si_xH_yN_z$, $Si_xO_yN_z$, precum și de siliciu pot fi scrise astfel (în prezența H_2 și C):

$$Si_3N_4(Si_xO_yN_z \text{ sau } Si_xH_yN_z) + (F/O)^* \rightarrow SiF_4,\ SiOF_2,\ Si_2OF_6 + \\ + N_2,\ O_2,\ F_2,\ CO_2,\ H_2O \qquad (9.57)$$

Vitezele de corodare ale diverselor straturi (tabelul 9.2) depind de

Tabelul 9.2.

Viteze de corodare în plasmă ($CF_4/O_2 = 1/20$) a unor substraturi și straturi subțiri dielectrice semiconductoare și metalice (viteza de corodare a SiO_2 termis 250—500 A/min)

Material	Viteză de corodare relativă
Si monocristalin	10
Si policristalin	8
Si amorf	8
SiO_2 termic	1
SiO_2 depus	2
SiO_2 dopat cu B	$< 2-3$
SiO_2 dopat cu P	$> 2-3$
Si_3N_4	4
$Si_xO_yN_z$	2,5
Si_3N_4 cu exces de Si	5
Ta	5
W	10
Mo	5
Ti	8
Al, Pd, Ni, Pt, Au	0
GaAs, InSb, Al_2O_3	0
Fotorezist	6

următorii factori: concentrația speciilor active care participă la reacția de corodare, aceasta fiind funcție de gazul corodant folosit, de energia RF de excitare, de debitul de corodant și de presiunea de reacție; numărul, dimensiunea, distanța dintre plachetele corodate, precum și de distribuția lor spațială în camera de reacție; tipul și densitatea straturilor subțiri folosite care diferă funcție de metoda de preparare a acestora.

Cele mai utilizate instalații de corodare în plasmă folosesc un reactor cuplat inductiv (fig. 9.14) sau cuplat capacitiv (fig. 9.15). De asemenea se folosesc și reactoarele cu configutație tip diodă (fig. 9.16), care conțin un electrod intern la care se aplică curentul de radiofrecvență, celălalt electrod fiind chiar platanul pe care se așază plachetele.

Scanned with OKEN Scanner

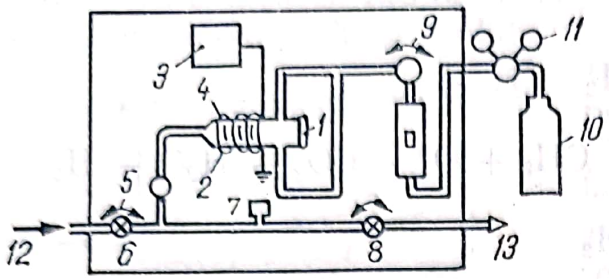


Fig. 9.14. Instalația de corodare în plasmă cu cuplare inductivă a RF:

1 — reactor pyrex cu capac; *2* — plachete; *3* — sursa de energie RF; *4* — bobine RF; *5* — distribuitor de evacuare; *6* — valvă de scurgere rapidă a gazului *7* — jojă de vid; *8* — valvă de reglare a debitului pompei de vid; *9* — valvă ac; *10* — sursă de gaz de corodare ($CF_4 + O_2$); *11* — regulator de presiune; *12* — atmosferă; *13* — spre pompa de vid.

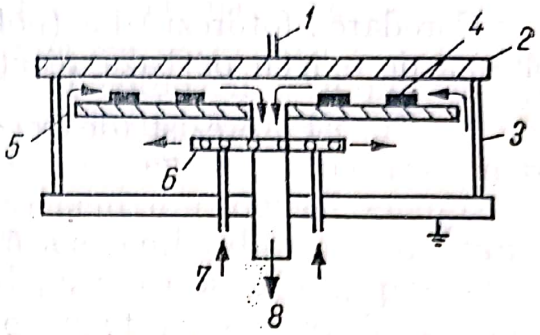


Fig. 9.16. Schema reactorului de corodare în plasmă, cuplat capacitiv (tip diodă) cu curgere radială:

1 — semnalul RF; *2* — electrodul superior; *3* — incintă cilindrică din pyrex; *4* — plachete; *5* — electrodul inferior și platanul plachetelor; *6* — distribuitor circular, perforat, de gaze; *7* — gaz de corodare; *8* — spre pompa de vid.

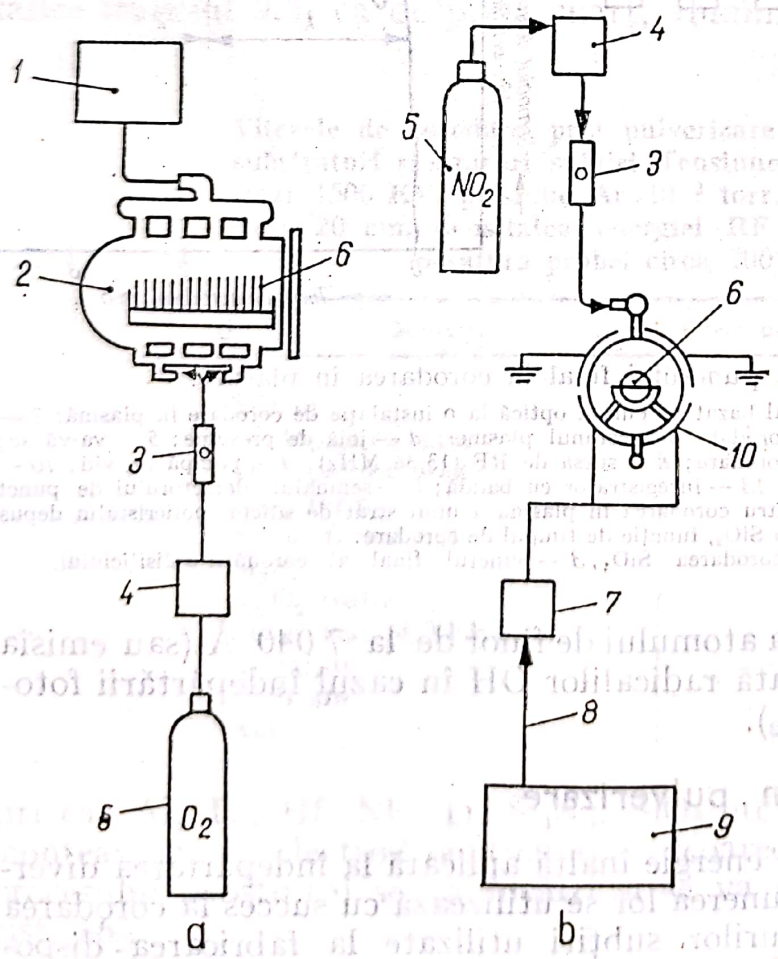


Fig. 9.15. Instalația de corodare în plasmă cu cuplare capacitivă a RF:

a — vedere laterală; *b* — vedere frontală: *1* — pompă de vid; *2* — camera de corodare; *3* — rotametru *4* — regulator de presiune; *5* — butelie cu gaz de corodare; *6* — probele de corodat; *7* — circuit de adaptare a impedanței; *8* — cablu de 50Ω; *9* — generator RF; *10* — electrozi (plăci) RF.

Corodarea fotoreziștilor (polimeri fotosensibili) se realizează într-o plasmă de oxigen pe baza reacției:

$$\text{Fotorezist (de ex. } \sim \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C}-CH_3}{\underset{|}{CH_2}-CH}\sim) + O^* \rightarrow CO_2 + H_2O + H_2$$

Corodarea straturilor subțiri de Al (sau de Al_2O_3) folosite la metalizarea plachetelor de siliciu, precum și corodarea măștilor de crom se realizează într-o plasmă de CCl_4 în Ar sau de $Cl_2 + O_2$ în Ar. Corodarea straturilor subțiri de SiO_2, Si_3N_4 sau de Si se poate realiza folosind și alți reactanți ca de pildă CHF_3, C_3F_8, SF_4, SF_6 etc.

O metodă de determinare a punctului final al corodării (fig. 9.17) se bazează pe spectrele optice de emisie ale unor specii active din plasmă,

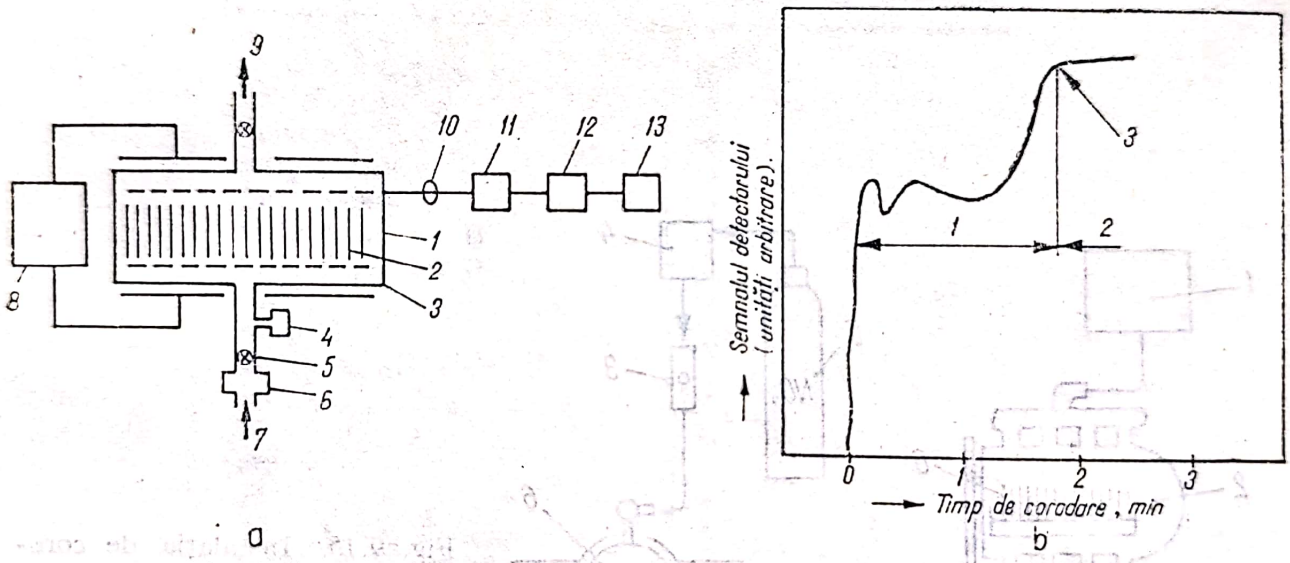


Fig. 9.17. Detectarea punctului final în corodarea în plasmă:

A — adaptarea detectorului de punct final bazat pe emisia optică la o instalație de corodare în plasmă: *1* — camera de reacție; *2* — plachetele de corodat; *3* — ecranul plasmei; *4* — jojă de presiune; *5* — valvă ac; *6* — debitmetru; *7* — sursă de gaz de corodare; *8* — sursă de RF (13,36 MHz); *9* — pompă de vid; *10* — entilă; *11* — filtru; *12* — detector optic; *13* — înregistrator cu bandă; *b* — semnalul detectorului de punct final al emisiei optice de la 7 040 Å pentru corodarea în plasmă a unui strat de siliciu policristalin depus pe un strat de SiO_2, funcție de timpul de corodare:

1 — corodarea polisiliciului; *2* — corodarea SiO_2; *3* — punctul final al corodării polisiliciului.

în special linia de emisie a atomului de fluor de la 7 040 Å (sau emisia optică de la 3 090 Å datorată radicalilor OH în cazul îndepărtării fotorezistului cu plasma de O_2).

9.4.3. Corodarea prin pulverizare

Pulverizarea cu ioni de energie înaltă aplicată la îndepărtarea diverselor materiale și nu la depunerea lor se utilizează cu succes la corodarea substraturilor cît și straturilor subțiri utilizate la fabricarea dispo-

zitivelor și circuitelor. Utilizată inițial numai la materiale conductive o dată cu utilizarea radiofrecvenței, metoda s-a extins atît la materiale semiconductoare cît și izolatoare. Procesul corodării prin pulverizare bazat pe principiul folosirii ionilor pozitivi cu energie cinetică mare (Ar etc.) pentru a depăși energia de legătură a atomilor din țintă și a cauza astfel deplasarea acestora, prezintă o serie de avantaje cum ar fi: posibilitatea aplicării la îndepărtarea selectivă și precisă a materialelor din substraturi sau straturi subțiri, o rezoluție mai bună decît corodarea chimică, inexistența corodării pe sub mască, asigurarea unei densități mai mari a componențelor dintr-un circuit integrat, îmbunătățirea performanțelor dispozitivelor etc. Sistemul folosit pentru corodarea prin pulverizare în RF este prezentat în fig. 9.18 fiind asemănător cu cel de depunere prin pulverizare. Corodarea prin pulverizare în radiofrecvență este aplicabilă la toate materialele metalice sau nemetalice (tabelul 9.3) ca de pildă cuarț, alumină, Si, sticle, straturi sub-

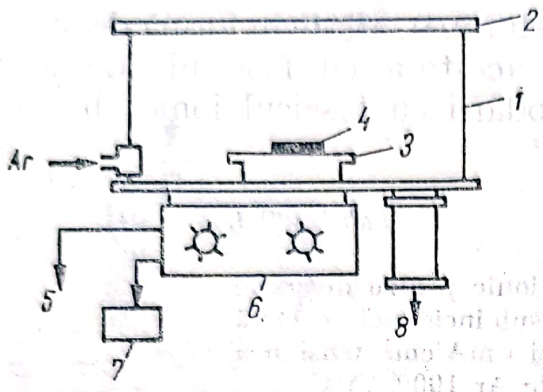


Fig. 9.18. Schema sistemului de corodare prin pulverizare:

1 — incintă vidată; *2* — placa anod; *3* — catod; *4* — proba de corodat; *5* — răcire cu apă a platformei de corodare; *6* — rețea de adaptare a RF; *7* — sursă RF; *8* — pompă de vid.

Tabelul 9.3

Vitezele de corodare prin pulverizare pentru diverse substraturi și straturi subțiri (Tensiune RF între electrozi 1500 KV, presiune Ar 10^{-2} torr, distanță anod-catod 20 cm, densitatea energiei RF 1 W/cm², temperatura probei circa 200°C).

Material	Viteză de corodare (Å/min)
Siliciu	25
Si dopat cu bor	25
Si dopat cu fosfor	35
SiO_2 termic	40
Sticlă fosfosilicat	50
Si_3N_4	20
Al_2O_3 (safir)	10
Fotorezist (KTFR)	60
Aluminiu	20
Wolfram	25
Aur	80

țiri ca: Al, Ta, Hf, Nb, Ti, Si_3N_4, SiO_2 etc. Materialul de corodat se montează pe un electrod răcit cu apă, deoarece în caz contrar, în cursul procesului substratul se va încălzi și se va degrada masca de fotorezist [86].

9.4.4. Corodarea cu fascicul ionic

Corodarea cu fascicul ionic [85] este o metodă de înlăturare a anumitor porțiuni din diverse materiale (tabelul 9.4), aflate în formă de strat subțire sau masive, prin bombardarea acestora cu fascicule de ioni (Ar etc.) de energie înaltă. Metoda corodării cu fascicul ionic elimină

Tabelul 9.4

Vitezele de corodare cu fascicul ionic pentru diversele materiale, folosind ioni de argon sub incidență normală (densitatea curentului fasciculului 1 mA/cm², tensiunea de accelerare a ionilor de Ar 1000 V)

Material	Viteză de corodare, Å/min
Si	360
GaAs	2500
Cuarț	450
Al_2O_3	160
SiO_2 termic	420
fotorezist (KFTR)	390
Au	1600

o serie de dezavantaje ale metodelor existente (corodarea chimică, corodarea în plasmă corodarea prin pulverizare). Principalul avantaj al corodării cu fascicul ionic constă în capacitatea de a fabrica dispozitive semiconductoare cu geometrie fină. Astfel se pot obține lărgimi ale liniilor de corodare de 0,2 μm și raporte adîncime/lărgime $>$ $>$ 2:1 valori mult superioare celor obținute prin corodare chimică de 2 μm și 1:1 respectiv. Metoda corodării cu fascicul ionic este singura metodă de corodare în care substratul nu este introdus în mediul de corodare, adică soluția cu reactivi sau plasma, fiind plasat într-o incintă vidată și expus unui fascicul dirijat de ioni. Problema lipsei de delimitare a liniilor datorită stricării adeziunii rezistului este eliminată și corodarea pe dedesubtul straturilor nu are loc, deoarece mascarea servește doar la ecranarea fasciculului. Înclinarea pereților, importantă pentru acoperirea treptelor la metalizare, poate fi controlată. Corodarea în plasmă, deși oferă o rezoluție a liniilor superioară corodării chimice, nu asigură controlul unghiului peretelui, datorită atacului dezordonat al ionilor incidenți.

Principiul corodării cu fascicul ionic este următorul: un fascicul de ioni (Ar etc.) care se izbește de suprafața unui solid transferă energia și impulsul primelor straturi atomice ale suprafeței. un atom al suprafeței va fi azvîrlit dacă energia transferată atomului în procesul de ciocnire, depășește energia legăturii chimice și impulsul cedat atomului

Scanned with OKEN Scanner

este îndreptat în afara suprafeței. Dacă energia incidentă depășește o energie prag dependentă de material (în domeniul 5—40eV) atomii sînt azvîrliți de la suprafață.

Instalația de corodare cu fascicul ionic (fig. 9.19) cuprinde două camere. Ionii generați în plasmă în camera superioară ($p = 1 \times 10^{-3}$ torr) sînt extrași din plasmă în camera vidată principală cu ajutorul unei grile de extracție aflată la potențialul pămîntului. Electronii emiși de un filament încălzit sînt lăsați să migreze în fasciculul ionic pentru a neutraliza sarcina lor spațială în scopul evitării formării sarcinii pe straturile izolante ale substratului. În aceste condiții se obține de exemplu un fascicul cu diametru de 7,5 cm, cu o energie a ionilor de 0,6 KeV și o densitate de curent de 0,5 mA · cm^{-2}. Plachetele se sprijină pe un suport al țintelor răcit cu apă. Avantajele în comparație cu corodarea prin pulverizare în radiofrecvență, constau în aceea că deoarece probele sînt corodate într-un mediu lipsit de cîmp și de plasmă, nu există restricții în ceea ce privește forma, dimensiunea și materialul probelor sau suportului probelor. Probele pot fi deplasate și înclinate în timpul corodării, pentru a modifica unghiul de incidență al ionilor și în consecință viteza de corodare. Presiunea în camera vidată principală (sub 3×10^{-4} torr) este cu 1—2 ordine de mărime mai mică decît presiunile tipice din metoda corodării prin pulverizare RF. În comparație cu corodarea prin pulverizare în radiofrecvență, dezavantajul principal al sistemelor de corodare cu fascicul ionic constă în aria limitată a fasciculului.

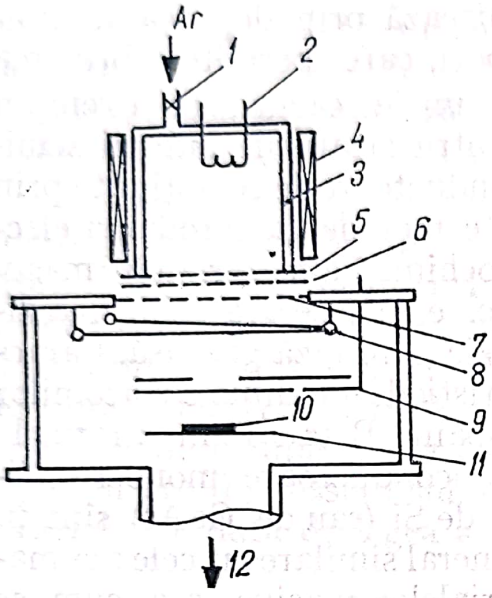


Fig. 9.19. Aparatură de corodare cu fascicul ionic:

1 — intrare gaz (Ar); *2* — filament/catod; *3* — anod; *4* — magnet; *5* — grilă de înaltă tensiune; *6* — grilă de frînare a electronilor; *7* — grilă la potențialul pămîntului; *8* — filament de neutralizare; *9* — ecran cu monitor al densității de curent; *10* — probă; *11* — suportul probei răcit cu apă; *12* — spre sistemul de vidare.

9.4.5. Difuzia impurităților

Principalul scop al tehnologiei semiconductoarelor constă în controlul tipului și concentrației de impurități dintr-o anumită regiune a unui cristal semiconductor, care se realizează prin difuzie. Difuzia constă în pătrunderea atomilor de impuritate în cristalul semiconductor încălzit la temperatură înaltă, substituind atomii acestuia în unele noduri ale rețelei cristaline. Pe lîngă difuzia în semiconductoare masive, a fost studiată într-o măsură importantă difuzia în straturi subțiri. În plus, difuzia în semiconductoare prin metoda difuziei din straturi subțiri, prezintă o serie de avantaje importante în comparație cu celelalte

metode folosite în mod obișnuit. De asemenea, unele straturi subțiri pot servi drept măști de difuzie, asigurînd difuzia selectivă a impurităților în semiconductoare.

9.4.5.1. **Difuzia impurităților în straturile subțiri.** În general, obținerea unei anumite concentrații de impurități donoare sau acceptoare în straturile subțiri semiconductoare se realizează prin doparea în timpul procesului de depunere din fază de vapori, care permite obținerea unei distribuții omogene a dopantului. În unele cazuri, de exemplu pentru straturile subțiri semiconductoare de Si obținute prin alte metode ca corodarea electrochimică a materialului masiv etc., este necesară utilizarea difuziei din fază gazoasă. Caracteristicile de difuzie a atomilor dopanți B sau P în straturile semiconductoare monocristaline de Si (sau de GaAs) sînt în general similare cu cele ale materialelor masive, așa cum se aștepta, spre deosebire de cazurile straturilor de siliciu policristalin sau de straturile hetero epitaxiale de siliciu pe safir, datorită calității cristaline superioare a acestor straturi.

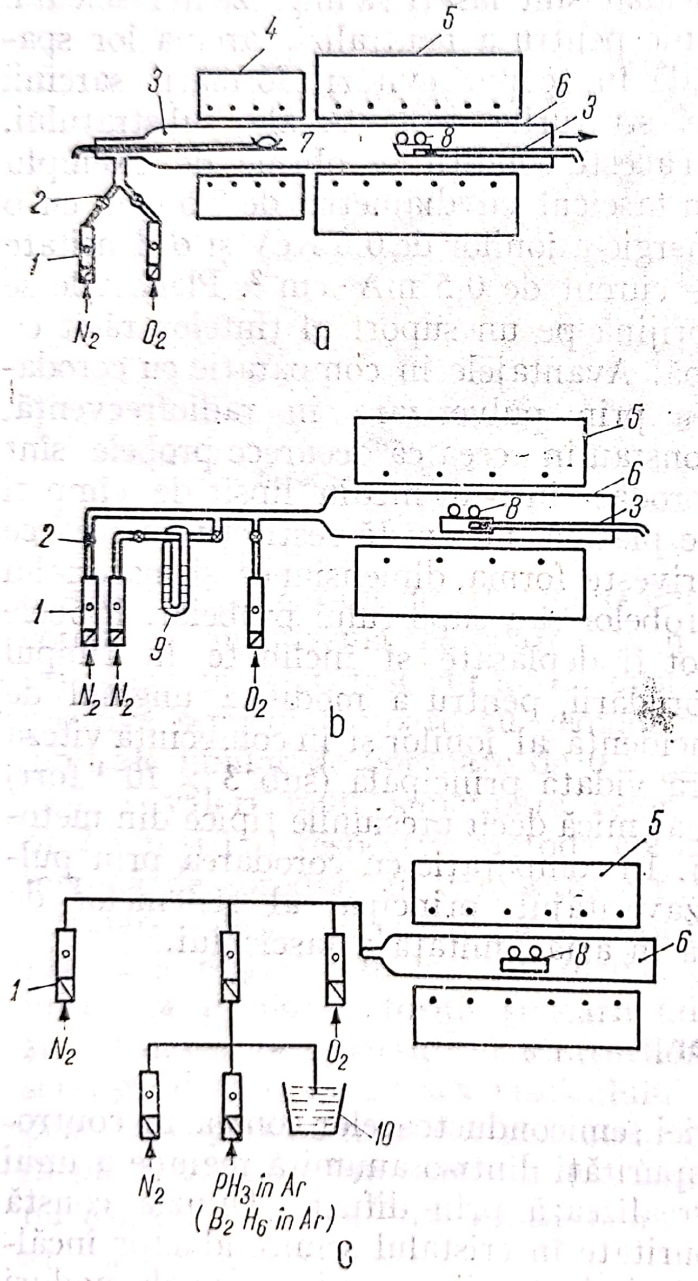


Fig. 9.20. Metode de difuzie în tub deschis:
a — sursă solidă; *b* — sursă lichidă, *c* — sursă gazoasă; *1* — rotametre cu valvă ac; *2* — valve de închidere; *3* — termocuplu în teacă din cuarț; *4* — cuptorul sursei solide; *5* — cuptor de difuzie; *6* — tub de cuarț; *7* — sursă (solidă) de impurități; *8* — placheţele de siliciu; *9* — sursa (lichidă) de impurități; *10* — solutie de neutralizat sursa gazoasă (CuCl acidulat)

În general, difuzia impurităților în straturi subțiri se poate realiza prin metode similare cu cele utilizate la difuzia impurităților în semiconductori masivi (Si, GaAs, etc.). În afară de metoda difuziei din oxizi dopați, se folosește pe scară largă difuzia în tub deschis și în unele cazuri (de exemplu difuzii în GaAs etc.) difuzie în tub închis, precum și alte metode (difuzia prin implantare ionică etc.). Tehnicile de difuzie în tub deschis se pot clasifica în trei grupe după natura solidă, lichidă sau gazoasă a speciei chimice alese drept sursă de difuzie (fig. 9.20).

Scanned with OKEN Scanner

Caracteristicile fiecărei metode utilizate în forma lor standard sînt rezumate în tabelul 9.5 din care rezultă următoarele:

— oricare este natura și compoziția inițială a sursei, elementul de difuzat trebuie să se găsească la nivelul siliciului sub forma de vapori ai unui oxid simplu (P_2O_5, As_2O_3, B_2O_3). Moleculele mai complexe (cloruri, oxicloruri, bromuri, compuși organici) trebuie să fie oxidate înainte de a atinge suprafața siliciului, mediul gazos trebuind să fie în acest caz oxidant (încărcat cu oxigen sau cu vapori de apă); compoziția sa și debitul său influențează cinetica reacției de oxidare și prin aceasta caracteristicile (concentrația de suprafață și adîncimea) difuziei [87];

— tehnicile pornind de la o sursă lichidă sau gazoasă utilizează adeseori un procedeu în două etape (predepunere și difuzia propriu-zisă). Prima etapă furnizează un strat fin difuzat de concentrația maximă, a doua, prin redistribuirea acestui strat, permite să se obțină adîncimi și concentrații variate. Profilul de repartiție al speciei difuzate depinde de durata relativă a fiecăreia din aceste două etape, el este apropiat de o funcție complementară a erorilor la sfîrșitul primei etape și tinde către un profil gaussian sub efectul celei de-a doua. Într-adevăr, ecuația difuziei este dată de legea a doua a lui Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{9.60}$$

în care C este concentrația impurităților, x distanța, t timpul, D coeficientul de difuzie al impurităților.

Tabel 9.5. A

Metode de difuzie în tub deschis (surse solide)

Sursa	Temperatura de funcționare a sursei, °C	Gaz de antrenare	Reacția chimică	Concentrații obținute C, at/cm³
P_2O_5	100 — 350	Neutru (Ar sau N_2)	$2P_2O_5 + 5Si \rightarrow 5SiO_2 + 4P$	$10^{17} - 10^{21}$
B_2O_3	600 — 1 200	Idem	$2B_2O_3 + 3Si \rightarrow 3SiO_2 + 4B$	$10^{17} - 8.10^{20}$
As_2O_3	100 — 300	Idem	$2As_2O_3 + 3Si \rightarrow 3SiO_2 + 4As$	$10^{17} - 5.10^{19}$
P roșu	200 — 300	O_2 + (Ar sau N_2)	$2P + 5/2O_2 \rightarrow P_2O_5$ $2P_2O_5 + 5Si \rightarrow 5SiO_2 + 4P$	10^{20}
$NH_4H_2PO_4$	450 — 1 200	Neutru (Ar sau N_2)	$4NH_4H_2PO_4 \rightarrow 2P_2O_5 + 4NH_3 + 6H_2O$ $2P_2O_5 + 5Si \rightarrow 5SiO_2 + 4P$	$10^{17} - 10^{21}$
BN	200 — 1 100	O_2 apoi (Ar sau N_2)	$2BN + {}^3/_2O_2 \rightarrow B_2O_3 + N_2$ $2B_2O_3 + 3Si + 2N_2 \rightarrow 3SiO_2 + 2N_2 + 4B$	$10^{17} - 2.10^{20}$

Tabelul 9.5. B

Metode de difuzie în tub deschis (surse lichide)

Sursa	Temperatura de funcționare a sursei, °C	Gaz de antrenare	Reacția chimică	Concentrații obținute
BBr_3	10 — 30	Ar sau N_2 + O_2	$2BBr_3 + {}^3/_2O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3Br_2$ $2B_2O_3 + 6Br_2 + 3Si \rightarrow 3SiO_2 + 4B + 6Br_2$	$10^{17} - 8.10^{20}$
$B(CH_3O)_3$	10 — 30	Ar sau N_2 + O_2 sau H_2O	$2B(CH_3O)_3 + 5H_2O \rightarrow B_2O_3 + 2CO_2 + 4H_2$ $2B_2O_3 + 4CO_2 + 8H_2 + 3Si \rightarrow 3SiO_2 + 4B + 4CO_2 + 8H_2$	$10^{17} - 8.10^{20}$
$POCl_3$	2 — 40	Ar sau N_2 + O_2	$2POCl_3 + {}^3/_2O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3Cl_2$ $2P_2O_5 + 6Cl_2 + 5Si \rightarrow 5SiO_2 + 4P + 6Cl_2$	$10^{17} - 10^{21}$
PBr_3	170	Ar sau N_2 + O_2	$2PBr_3 + {}^5/_2O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3Br_2$ $2P_2O_5 + 6Br_2 + 5Si \rightarrow 5SiO_2 + 4P + BBr_2$	$10^{17} - 10^{21}$
$AsCl_3$	2 — 40	Ar sau N_2 + O_2 sau H_2	$2AsCl_3 + {}^3/_2O_2 \rightarrow As_2O_3 + 3Cl_2$ $2As_2O_3 + 6Cl_2 + 3Si \rightarrow 3SiO_2 + 4As + 6Cl_2$ $AsCl_3 + {}^3/_2H_2 \rightarrow As + 3HCl$	

Tabelul 9.5 C.

Metode de difuzie în tub deschis (surse gazoase)

Sursa	Temperatura de funcționare a sursei, °C	Gaz de antrenare	Reacția chimică	Concentrații obținute
BCl_3	20	Ar sau N_2 + O_2	$2BCl_3 + {}^3/_2O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3Cl_2$ $2P_2O_3 + 6Cl_2 + 3Si \rightarrow 3SiO_2 + 6Cl_2 + 4B$	$10^{17} - 10^{21}$
B_2H_6	20	Ar + N_2 + O_2	$B_2H_6 + {}^3/_2O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2$ $2B_2O_3 + 6H_2 + 3Si \rightarrow 3SiO_2 + 6H_2 + 4B$	$10^{17} - 10^{21}$
PH_3	80	Ar sau N_2 + O_2	$2PH_3 + {}^5/_2O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2$ $2P_2O_5 + 6H_2 + 5Si \rightarrow 5SiO_2 + 6H_2 + 4P$	$10^{17} - 10^{21}$
AsH_3	20	Ar sau N_2 + O_2	$2AsH_3 + {}^3/_2O_2 \rightarrow As_2O_3 + 3H_2$ $2As_2O_3 + 6H_2 + 3Si \rightarrow 3SiO_2 + 6H_2 + 4As$	$10^{17} - 5.10^{19}$

Scanned with OKEN Scanner

Soluția care satisface această ecuație este:

$$C(x,\ t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{9.61}$$

$$\text{unde erfc } u = \int_u^{+\infty} e^{-t^2} dt \tag{9.62}$$

este funcția complementară a erorilor ale cărei valori sînt tabelate, iar C_s este concentrația de suprafață a impurității menținută constantă în timpul predepunerii. După etapa difuziei propriu-zise, expresia distribuției concentrației este dată de:

$$C(x,t) = C_s(t)\, e^{-x^2/4\,Dt}, \tag{9.63}$$

care este o distribuție gaussiană, $C_s(t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}}$, Q fiind numărul total de atomi de impurități din semiconductor într-o secțiune egală cu unitatea. Cercetările experimentale au arătat că există abateri de la teoria anterioară, datorită difuziei tridimensionale (impuritățile difuzează paralel și normal la suprafață), influenței cîmpului electric, produs datorită ionizării impurităților donoare sau acceptoare, asupra coeficientului de difuzie, sporirii difuziei în regiunile în care există un al doilea strat difuzat în cristal, datorită deformării rețelei, existenței unei perioade inițiale în care are loc transportul impurităților din volumul gazului la suprafață și difuzia de la suprafață în interiorul semiconductorului pînă ce concentrația de suprafață a impurității devine constantă. De asemenea, s-a constatat o redistribuire a impurităților difuzate în cazul în care stratul subțire sau cristalul masiv suferă ulterior procese ca oxidarea termică sau creșterea epitaxială.

Evaluarea straturilor difuzate se face simplu dacă se formează o joncțiune *p-n*. Adîncimea joncțiunii X_j poate fi măsurată interferometric prin scobirea unui șanț în semiconductor și corodarea ei cu o soluție care reacționează selectiv cu cele două părți ale joncțiunii, rezultînd astfel o variație a culorii între părțile *p* și *n*. Rezistivitatea medie a straturilor difuzate se măsoară prin metoda celor patru sonde.

Difuzia printr-o mască de strat dielectric (de exemplu straturile dielectrice de SiO_2, Si_3N_4, Al_2O_3 etc. care sînt relativ impermeabile la impuritățile donoare și acceptoare) este deosebit de importantă pentru tehnologia planară a siliciului. SiO_2 deși maschează împotriva difuanților importanți din grupa a III-a și a V-a, totuși este ineficient contra unor difuzanți des utilizați ca Ga, In, Al, Zn și oxigen, care pot fi blocați însă de straturile de Si_3N_4 (1000Å).

Implantarea ionică se folosește în ultimul timp pentru introducerea impurităților dopante dorite în semiconductori masivi sau straturi subțiri, deoarece s-a constatat că este superioară tehnicii de difuzie standard.

Implantarea ionică este o metodă mai bună de introducere a dopanților în siliciu, deoarece: se obține un control al dopării superior prin combinarea dozei ionice, care este o măsură directă a numărului real de atomi implantați pe unitatea de suprafață, cu baleierea mecanică uniformă a suprafeței plachetelor; în unele cazuri, prin implantare ionică se plasează atomii unei impurități în siliciu direct în distribuția necesară realizării unui anumit dispozitiv; în aproape toate cazurile se elimină treapta de depunere a procesului de difuzie; implantarea ionică oferă un control și o uniformitate excelente pe un domeniu larg de doze; prin implantarea ionică se elimină problemele chimice existente la difuziile standard, deoarece unicul element prezent este elementul ce va fi implantat, nu au loc modificări de fază sau formări de compuși; nu apar defecte localizate în oxidul de mască; deoarece procesul decurge la temperatura camerei, se pot folosi drept mască materiale care nu rezistă la temperaturi înalte, ca de exemplu fotorezistul. Deoarece implantarea ionică se produce la energii ionice mari de circa 20—150 keV. pentru majoritatea aplicațiilor, siliciul monocristalin este deteriorat apreciabil și numai o mică fracție din dopanții implantați sînt situați în pozițiile reticulare substituționale unde sînt activi din punct de vedere electric. Această deteriorare este înlăturată printr-un tratament termic la temperatură joasă (500°C), care totodată deplasează majoritatea atomilor implantați în poziții reticulare substituționale electric active. Variabilele fundamentale ale procesului care determină adîncimea și concentrația dopanților implantați sînt energia ionilor, doza ionilor și temperatura tratării termice. Adîncimea stratului implantat este determinată de energia ionilor, iar concentrația de dopant

de doza ionică. Implantarea ionică a dopanților (B_{11}^+, P_{31}^+, As_{75}^+ etc.) folosind instalații prezentate în fig. 1.1. s-a utilizat la doparea substraturilor de Si cu B, P, As, la doparea substraturilor de GaAs cu Zn, Be, Si, S, precum și la doparea unor straturi subțiri de exemplu cele de siliciu amorf etc.

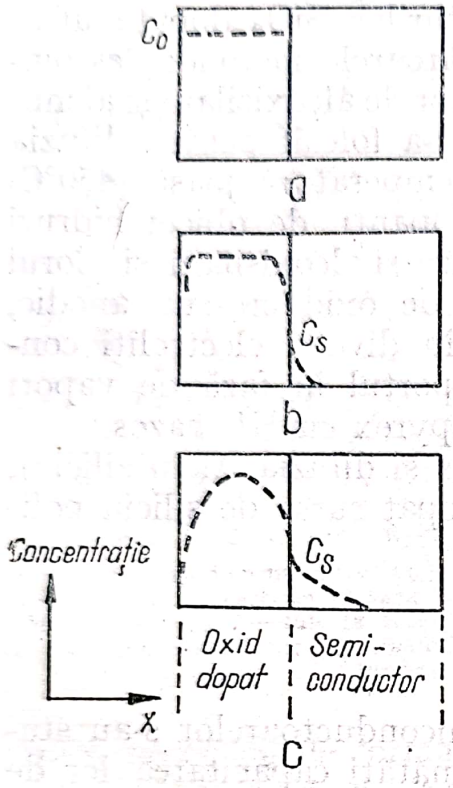


Fig. 9.21. Difuzia din oxid dopat depus într-un substrat semiconductor:
a — după depunere, dar înainte de difuzie; *b* și *c* — după difuzii ulterioare.

9.4.5.2. **Difuzia impurităților din straturi subțiri.** Metoda folosirii straturilor subțiri (în special a oxizilor dopați depuși la temperaturi joase) drept surse de difuzie pentru fabricarea dispozitivelor semiconductoare, oferă o serie de avantaje în comparație cu ciclurile predifuzie-difuzie de înaltă temperatură folosite în mod normal; îmbunătățirea uniformității și a controlului în timpul procesului, flexibilitatea procesului și a atingerii profilelor de difuzie dorite, scăderea numărului de defecte legate de difuzie, adaptabilitatea la prelucrare continuă și capacitatea de a face difuzii complementare simultane [88].

Difuzia din oxizi dopați este ilustrată în fig. 9.21.

Expresia matematică a profilului de concentrație în semiconductor se poate scrie într-o formă simplificată astfel:

$$C_2(x, t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right) \tag{9.64}$$

unde C_s este concentrația de suprafață în semiconductor și poate fi legată de concentrația inițială a dopantului în oxid C_0 prin relația:

$$C_s = \frac{C_0\sqrt{D_1/D_2}}{1 + \sqrt{D_1/D_2}/m} = \frac{mC_0}{m\sqrt{D_2/D_1} + 1} \tag{9,65}$$

în care D_1 și D_2 sînt coeficienții de difuzie ai dopantului în oxid și semiconductor, m este coeficientul de segregare (raportul dintre concentrația dopantului în semiconductor și concentrația în oxid), x adîncimea difuziei, t timpul difuziei.

Comportarea prevăzută este confirmată în realitate așa cum se arată de exemplu în cazul difuziei borului, fosforului sau arseniului în siliciu din oxizi dopați.

Scanned with OKEN Scanner

O metodă generală aplicabilă la orice dopant și orice semiconductor se bazează pe utilizarea oxidului de siliciu în care sînt încorporați diverși oxizi ai dopanților. De exemplu pentru difuziile în Si și Ge dopanții cei mai folosiți sînt B, Al, P și As, iar pentru GaAs și alți compuși A^{III} B^{V}, Sn și Zn. Depunerea straturilor SiO_2 dopate utilizate pentru difuzii se poate realiza prin următoarele metode: descompunerea pirolitică la 700—800°C a amestecurilor de alcoxisilani și alchilborați sau alchilfosfați; ulterior acest proces s-a folosit pentru difuzia As în Si și a Sn și Zn în GaAs; oxidarea la temperatură joasă (450°C) a compușilor volatili ai Si și ai diverșilor dopanți, de obicei hidruri (silan, diboran, fosfină, arsină), dar se pot utiliza și alcoxisilani și clorul volatile, includerea dopantului într-un strat de oxid crescut anodic, la o temperatură apropiată de cea a camerei în diverși electroliți conținînd compușii solubili ai dopantului, transportul în fază de vapori a silicei dopate cu bor dintr-o sursă de sticlă pyrex cu HF gazos.

În anumite cazuri (de exemplu difuzia As și difuzia Al în siliciu), s-a folosit cu succes în locul sursei de oxid dopat sursa de siliciu policristalin dopat.

9.4.6. Oxidarea termică

Oxizii crescuți termic ai metalelor și semiconductoarelor s-au studiat pe scară largă pentru a înțelege și îmbunătăți capacitatea lor de a pasiva suprafața. În plus, proprietățile lor izolate sînt utilizate în fabricarea dispozitivelor electronice. Cel mai studiat a fost filmul de oxid termic al siliciului, care este extrem de important în tehnologia dispozitivelor semiconductoare. Necesitatea obținerii de compuși semiconductori A^{III} B^{V} cu proprietăți optice și electrice deosebite a condus la căutarea unor izolatori compatibili obținuți, de asemenea, prin oxidare termică. Straturile dielectrice nitruri (BN, Si_3N_4) carburi (SiC etc.) sînt în general deosebit de rezistente la oxidarea termică cu diverși agenți oxidanți, ceea ce prezintă o mare importanță în aplicații.

Oxidarea termică a siliciului. [89]. Unul dintre materialele de pasivare primară cele mai folosite în mod obișnuit este SiO_2 crescut termic, avînd grosimi variabile situate între 0,5 și 1,5 μm. Pe lîngă pasivare, oxidul termic servește drept mască de difuzie precum și ca izolator între configurația de metalizare și siliciul de dedesubt în dispozitivele planare. Oxidul crescut termic este preparat prin oxidarea la temperatură înaltă, la presiune atmosferică a plachetelor de siliciu, în atmosfere de oxigen uscat, oxigen umed sau abur (fig. 9.22). Metoda oxidării într-o atmosferă ce conține un procent mic de HCl (sau Cl_2) s-a folosit pe scară largă la captarea ionilor alcalini, producîndu-se în acest mod oxizi crescuți termic cu nivelele foarte scăzute de contaminare cu ioni alcalini. Procesul de captare cu HCl mai permite și îndepărtarea din Si a contaminaților interstițiali ce difuzează rapid (Au, Cu, Fe), astfel

Scanned with OKEN Scanner

crescînd timpul de viață a purtătorilor de sarcină și îmbunătățind proprietățile dispozitivului. O tehnică similară folosește drept agent de captare tricloroetilena (C_2HCl_3), care prezintă avantajul că este necorozivă. Stratul de oxid termic care este amorf poate fi SiO_2 pur, poate conține bor dacă este format prin oxidarea unei regiuni dopate cu bor, poate conține hidroxil dacă este preparat prin oxidare umedă sau poate conține clor dacă este preparat într-un mediu oxidant conținînd clor.

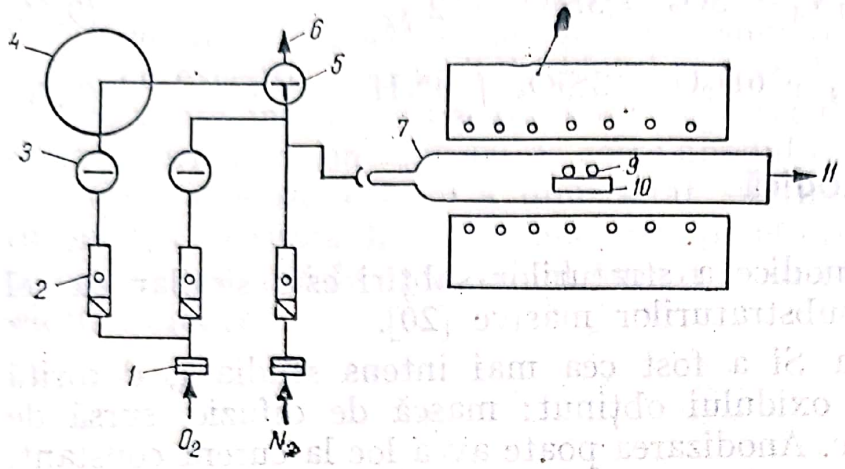


Fig. 9.22. Cuptor de oxidare a siliciului:
1 — filtre de gaze cu membrană; *2* — rotametre cu valvă ac; *3* — valve cu 2 căi; *4* — barbotor cu apă; *5* — valvă cu trei căi; *6* — evacuare suplimentară *7* — tub de cuarț; *8* — cuptor cu rezistență electrică; *9* — plachete de Si; *10* — nacelă din cuarț; *11* — evacuare gaze reziduale.

Oxidarea termică a siliciului se poate efectua și prin alte metode ca oxidarea cu abur la presiune ridicată, printr-un procedeu de formare la temperaturi joase sau printr-un proces de depuneri de straturi ultrasubțiri. Straturile de SiO_2 se pot forma la temperaturi de 25—35°C folosind reacția siliciului cu un amestec de vapori ce conține NO, HF și H_2O sau NO, HF, H_2O și O_2 în mediu de argon. Reacțiile pot fi folosite și la corodarea precisă a siliciului la temperaturi joase. Filmele ultrasubțiri de SiO_2 (5—50 Å) se obțin prin oxidarea termică a siliciului cu oxiden uscat la 400°C. Aceste filme transparente la electroni sub influența unui cîmp electric mare sînt utile în fabricarea dispozitivelor de tunelare pe bază de siliciu.

Reacțiile de oxidare termică la circa 1 000°C a siliciului sînt:

$$Si(s) + O_2 \longrightarrow SiO_2(s) \qquad (9.66)$$

$$Si(s) + 2\ H_2O \longrightarrow SiO_2(s) + 2H_2 \qquad (9.67)$$

Viteza de creștere a oxidului pe siliciu în timpul oxidării termice este descrisă de relația:

$$X_0^2 + AX_0 = B(t + \tau) \qquad (9.68)$$

în care X_0 este grosimea oxidului, t timpul de oxidare, A, B și τ sînt constante.

Straturile subțiri dielectrice (de exemplu Si_3N_4 etc.) servesc în tehnologia dispozitivelor semiconductoare drept mască contra oxidării, datorită vitezei lor de oxidare foarte scăzute. Oxidarea Si_3N_4 care decurge

cu o viteză mult mai mică decît oxidarea Si, conduce la obținerea de SiO_2 și N_2 sau NH_3 depinzînd de realizarea oxidării în gaz uscat sau umed conform reacțiilor:

$$Si_3N_4 + 3O_2 = 3SiO_2 + 2N_2 \qquad (9.69)$$

$$Si_3N_4 + 6H_2O = 3SiO_2 + 4NH_3 \qquad (9.70)$$

9.4.7. Oxidarea anodică

Procesul oxidării anodice a straturilor subțiri este similar cu cel al oxidării anodice a substraturilor masive [20].

Oxidarea anodică a Si a fost cea mai intens studiată, datorită aplicațiilor posibile ale oxidului obținut: mască de difuzie, sursă de difuzie, strat pasivant etc. Anodizarea poate avea loc la curent constant, la tensiune constantă sau printr-o combinare a acestor două procedee. În cazul anodizării la curent constant, pentru a se menține un curent ionic constant prin oxid, fiecare grosime de oxid adăugată necesită o creștere a potențialului (tensiunii aplicate) prin stratul de oxid. În cazul anodizării la tensiune constantă, pe măsură ce grosimea oxidului crește, cîmpul electric din oxid scade, ceea ce conduce la scăderea curentului prin oxid, adică la scăderea în consecință a vitezei de creștere a oxidului. Oxidarea anodică a Si are loc de obicei într-o celulă electrolitică cu catod de Pt în care se introduce unul din următorii electroliți: NHO_3; H_3PO_4; KNO_3 în N-metilacetamidă (sau etilenglicol); $NaNO_2$ (HNO_3, $H_4P_2O_7$, NH_4NO_3 sau NaOH) în alcool tetrahidrofurfurilic.

Anodizarea compușilor semiconductori $A^{III}B^{V}$, (GaAs, GaAsPt, GaP, InSb, InP etc.) a fost folosită la formarea de straturi de oxid în vederea utilizării în dispozitive MIS, pentru îmbunătățirea proprietăților electrice ale suprafeței, drept mască pentru difuzii ulterioare. Anodizarea GaAs s-a efectuat de exemplu la tensiune sau curent constant, într-o soluție caldă de H_2O_2 30% la $pH = 2$ (H_3PO_4) într-o celulă electrochimică.

Dintre oxidările anodice ale straturilor subțiri dielectrice, o importanță practică o prezintă anodizarea Si_3N_4 deoarece se transformă Si_3N_4 într-o substanță mai solubilă în diverse soluții (HF), care poate fi folosită la corodarea localizată a straturilor pasivante de Si_3N_4. În general, anodizarea Si_3N_4 nu este prea diferită de cea a Si, pot fi folosiți aceiași electroliți (de exemplu acid pirofosforic în alcool tetrahidrofurfurilic, KNO_3 în etilenglicol etc.). Reacția globală de oxidare este:

$$6O^{2-} + Si_3N_4 \longrightarrow 3SiO_2 + 2N_2 + 12e^- \qquad (9.71)$$

Scanned with OKEN Scanner

Anodizarea straturilor subțiri de Al are loc într-o soluție de acid tartric, obținîndu-se un înveliș de Al_2O_3. Procesul prezintă utilizări potențiale în tehnologia dispozitivelor semiconductoare, deoarece se îmbunătățesc proprietățile electrice ale acestora.

Anodizarea gazoasă a siliciului este similară cu anodizarea electrolitică, cu excepția înlocuirii lichidului cu gaz. Plasma de oxigen excitată de frecvențe înalte furnizează ionii negativi de oxigen la presiuni de circa 1 torr, care sînt extrași de către anodul de siliciu.

Corodarea electrolitică a unui strat subțire sau substrat constă în dizolvarea acestuia în urma unei reacții electrochimice, fiind de fapt o oxidare anodică în care oxidul format se dizolvă în electrolitul celulei electrochimice.

Scanned with OKEN Scanner

10. Echipamente și substraturi pentru DCV a straturilor subțiri

10.1. Componentele instalațiilor DCV

În general, o instalație de depuneri chimice din vapori este alcătuită din trei elemente funcționale: sistem de generare și injectare a surselor în fază de vapori; sistem de reacție (reactor); sistem de evacuare a gazelor reziduale [27, 90].

Sisteme de generare și injectare a surselor în fază de vapori. Metoda de introducere a vaporilor surselor chimice în camera de reacție, precum și metoda de reglare a vitezei de injectare, depinde de starea de agregare a sursei (gazoasă, lichidă sau solidă) în condițiile mediului ambiant.

Dacă sursa se găsește în stare gazoasă, fiind îmbuteliată sub presiune, transportul acesteia în reactorul de depuneri are loc nemijlocit. Gazul îmbuteliat trebuie să aibă o puritate suficientă sau este necesară purificarea lui prin trecerea printr-un sistem adecvat de purificare. Agenții contaminanți introduși cu sursele de vapori prin degazarea pereților sistemului sau prin neetanșeitățile sistemului (C, O_2, H_2O, H_2 etc.) pot conduce la degradarea proprietăților fizice, electrice și structurale ale depunerii, la scăderea vitezei de depunere și la imposibilitatea obținerii depunerilor de straturi subțiri semiconductoare de rezistivitate mare. Sistemele de alimentare sînt prevăzute în general cu un mijloc de supraveghere și reglare a debitului de gaz, debitmetrele cele mai utilizate sînt de două tipuri: tipul rotametric care necesită valve auxiliare pentru menținerea presiunii locale pentru care a fost calibrat tubul rotametric, și tipul electronic (debitmetrul de masă), al cărui semnal este o măsură a efectului de răcire a debitului masic al gazului pe o sîrmă caldă, fiind ușor adaptabile pentru utilizare și cu alte gaze decît cel pentru care au fost etalonate inițial.

Vaporizarea surselor lichide sau solide în condițiile mediului ambiant se realizează utilizînd metoda transportului cu gaz purtător. Gazul purtător poate fi saturat cu vaporii sursei lichide sau solide în mai multe moduri:

— în vaporizorul tip barbotor, gazul purtător este barbotat prin sursa lichidă, devenind saturat cu vaporii acesteia;

— dacă sînt necesare concentrații mici de vapori, o metodă convenabilă constă în trecerea gazului purtător peste suprafața lichidului sursă;

— la debite de gaz purtător mari, poate fi obținută o concentrație constantă de vapori prin trecerea gazului printr-un tub umplut cu un material de umplutură inert îmbibat cu lichidul ai cărui vapori trebuie antrenați;

— generarea de amestecuri controlate de surse de vapori pentru depunerea compușilor, aliajelor sau materialelor dopate, se poate obține prin evaporarea simultană dintr-un număr adecvat de vaporizatoare reglate individual.

Reactoare. Reactoarele se împart după modul de alimentare cu reactanți în reactoare închise și reactoare deschise. În reactoarele închise nu este necesară nici introducerea de reactanți din exterior, nici eliminarea componenților de reacție. Reactoarele închise se utilizează în special în sistemele ce utilizează reacții de transport, (de exemplu reacțiile de disproporționare cu halogenuri) în care este posibilă, recuperarea completă

Scanned with OKEN Scanner

în timpul procesului de depunere a speciei reactante folosită la conversia sursei solide într-o altă substanță volatilă. Reactoarele deschise folosesc alimentarea cu surse de vapori proaspeți din exteriorul camerei de reacție, iar produșii volatili de reacție sînt eliminați în exterior.

Principalii factori ce determină proiectarea sistemelor de reacție sînt: metoda de furnizare a energiei de activare (de exemplu căldură, lumină, radiații X, fascicul de electroni, plasmă RF sau CC, radiații solare, radiații laser etc.); forma substratului de acoperit (particule, interiorul tuburilor, substraturi de formă complexă, substraturi plate etc.); aria substratului și uniformitatea necesară a depunerii, condițiile de temperatură (de exemplu domeniu de temperatură înaltă sau scăzută, una sau mai multe zone de temperatură diferite); presiunea de lucru (de exemplu presiunea supraatmosferică, atmosferică sau subatmosferică); natura chimică a gazelor necesitînd materiale speciale pentru camera de reacție sau o răcire deosebită; calea pe care gazele reactante trebuie injectate pentru a evita reacția prematură înainte de a atinge substratul (de exemplu prezența mai multor gaze reactante care reacționează ușor între ele chiar la presiune redusă și prin urmare trebuie să fie combinate direct deasupra substratului); ușurința încărcării sau curățirii reactorului; felul măsurătorii efectuate în timpul depunerii (de exemplu pentru măsurarea temperaturii de la distanță este necesară prevederea unei ferestre care datorită nedepunerii stratului va rămîne transparentă).

Reactoarele se clasifică după mai multe criterii:

1) Depinzînd de metoda de furnizare a energiei de activare, se cunosc mai multe tipuri de reactoare. Dintre acestea, cele mai frecvent folosite sînt cele în care energia necesară reacției de depunere este furnizată prin activare termică. În acest caz substraturile sînt încălzite rezistiv, inductiv, radiant, solar, cu laser sau fascicul de electroni.

Metoda rezistivă constă în încălzirea substratului din camera de reacție de un cuptor extern sau prin încălzire internă. Încălzirea internă poate fi efectuată prin trecerea curentului prin substrat dacă acesta este conducător, sau prin plasarea lui pe o bandă de încălzire rezistivă. De exemplu, încălzitoare de molibden sau grafit s-au folosit pentru depunerea straturilor epitaxiale pe substraturi de Si și GaAs.

Metoda inductivă constă în plasarea substratului pe un susceptor care la rîndul lui este încălzit prin inducție RF. În acest mod se renunță la alimentarea cu curenți intenși, necesară la încălzirea rezistivă. Un susceptor folosit pe scară largă este grafitul preferabil cu porii etanșați prin aplicarea unui strat de grafit pirolitic (de exemplu prin descompunerea termică a metanului) sau a unui strat de carbură de siliciu. Ultimul înveliș asigură rezistența la oxidare a susceptorului folosit pînă la temperaturi de 1250°C datorită formării unui strat de SiO_2 care crește pe suprafața SiC. Încălzirea prin inducție se realizează cu generatoare de radiofrecvență (450 kHz) sau cu generatoare cu motor (10kHz). Avantajele încălzirii prin inducție constau în posibilitatea încălzirii substratului fără a încălzi pereții camerei de reacție, adaptabilitatea acesteia la diverse forme, dimensiuni și materiale ale substratului, timpul scurt de conectare și de deconectare. Încălzirea prin inducție este mai puțin adecvată pentru următoarele aplicații: cînd substratul joacă un rol primar în procesul de acoperire, implicînd difuzia în stare solidă, pentru încălzirea tuburilor, sîrmelor, plăcilor subțiri, cînd e necesară realizarea de gradienți de temperatură, cînd se încălzesc materiale neconductive sau slab conductive în aceste situații fiind indicată încălzirea rezistivă.

Încălzirea cu radiații infraroșii se folosește în aplicațiile în care este necesară evitarea încălzirii intense a pereților containerului. Lămpile tubulare din cuarț — tungsten — iod furnizează o sursă compactă de radiații cu puteri mari, producîndu-se încălziri pînă la temperaturi de 1250°C. Încălzirea radiantă prezintă drept trăsături caracteristice capacitatea de a realiza o încălzire și răcire rapidă. Încălzirea radiantă prezintă avantaje importante față de încălzirea inductivă, mai ales în cazul reactoarelor cilindrice, cu susceptorul în formă de trunchi de piramidă, pe laturile căruia sînt plasate plachetele. Într-adevăr, încălzirea radiantă frontală a plachetelor și susceptorului va produce un mic gradient de temperatură de la plachetă la susceptor, invers față de cel existent în sistemele RF, unde susceptorul are temperatura ceva mai mare. În consecință, în cazul sistemului de încălzire radiantă spre deosebire de cea inductivă: nu are loc depunerea

pe spatele plachetei substrat; degradarea spatelui plachetei este minimă; este evitată creșterea stratului subțire la marginea plachetei cu producerea lipirii plachetei de susceptor; grosimea stratului este uniformă.

2) După temperatura pereților în comparație cu temperatura substratului există camerele de reacție cu pereți calzi în care temperatura substratului este aproximativ egală cu temperatura pereților și reactoare cu pereți reci, în care temperatura pereților este mult mai scăzută, fiind apropiată de temperatura mediului. În camerele cu pereți reci substratul este încălzit prin cuplare inductivă (fie direct, fie folosind un susceptor), cu rezistență electrică directă, cu rezistență electrică a unui încălzitor introdus în interiorul substratului sau prin încălzire cu infraroșii. Cel mai mare avantaj al procedeului de răcire a pereților, constă în împiedicarea depunerii pe pereții reactorului, astfel că reactantul se conservă și curățirea pereților reactorului este făcută mai rar. Totodată se micșorează posibilitatea apariției pulberilor în fază gazoasă, deoarece temperatura curentului de gaz este mult mai mică decît cea a substratului. Totuși metodele de încălzire ce prevăd răcirea pereților nu sînt aplicabile la toate sistemele, din cauza: dimensiunii, formei și compoziției substratului; controlului dificil al temperaturii la încălzirea rezistivă sau inductivă, deoarece grosimea substratului acoperit și de aici cuplarea rezistivă sau inductivă depinde de timp; substraturilor semiconductoare sau izolatoare care nu pot fi încălzite inductiv din cauza rezistivității lor electrice mari; temperaturii relativ scăzute obținute la încălzirea cu radiații infraroșii. Sistemele prevăzute cu pereți calzi oferă mai multe avantaje, ca de pildă obținerea unor profile abrupte de temperatură și reglajul relativ ușor al temperaturii. Totuși apar depuneri pe pereți, precum și reacții în fază gazoasă, care sînt nerecomandabile.

3) În conformitate cu caracteristicile de curgere a gazului, reactoarele se împart în verticale și orizontale. În primul caz, direcția de curgere a amestecului de gaze este verticală și planul depunerii este normal la aceasta, în al doilea caz, atît curgerea cît și planul depunerii sînt orizontale. Mai există și o proiectare hibridă denumită reactorul cilindric (butoi), în care debitul de gaz este vertical și paralel cu planul depunerii.

4) Forma și dimensiunile camerei de reacție sînt dictate de dimensiunea și într-o anumită măsură de forma substratului. Dacă dimensiunea camerei este prea mare față de dimensiunea substratului, o cantitate mare de reactant va trece prin cameră fără a reacționa. Dacă camera este prea mică, un curent de gaz de viteză relativ mică va fi sărăcit prematur de reactanți și prin aceasta se va produce o depunere de grosime neuniformă; acest efect este mai accentuat într-un reactor cu pereți calzi. Forma optimă a camerei trebuie să fie similară cu cea a substratului (sau susceptorului acestuia), îndeosebi acolo unde distanța de separare nu este prea mare. Această precauție produce o configurație de curgere comparabilă pe toate porțiunile substratului și ajută astfel la formarea de depuneri de grosime și structură uniformă. Configurația de curgere este influențată de dimensiunile și amplasamentul orificiului de evacuare al camerei de reacție. După formă, reactoarele se clasifică în reactoare tubulare cu secțiune circulară sau rectangulară, cilindrice, clopot etc. După dimensiuni, reactoarele se împart în reactoare pentru un singur substrat, reactoare pentru mai multe substraturi (2—10) și reactoare de capacitatea mare în care se pot prelucra un număr foarte mare de substraturi (10—100).

5) După principiul de lucru, reactoarele se clasifică în două categorii: reactoare în care se prelucrează loturi de substraturi și reactoare în care substraturile se prelucrează în mod continuu.

6) După gradul de automatizare, instalațiile DCV se împart în instalații manuale și instalații automate.

7) După natura straturilor subțiri care se obțin, instalațiile se clasifică în instalații monofuncționale, în care se depune doar un singur tip de pelicule și instalații polifuncționale (fig. 10.1) în care se depun mai multe tipuri de pelicule (de exemplu semiconductoare, dielectrice, metalice etc.).

Sisteme de evacuare a gazelor reziduale Sistemul de evacuare trebuie proiectat ținînd seama de natura toxică sau explozivă a gazelor reziduale. Vaporii inflamabili

Scanned with OKEN Scanner

(H_2 etc.). trebuie arși la capătul liniei de evacuare, aceasta fiind prevăzută cu un dispozitiv de evitare a curgerii inverse a aerului în sistem, de exemplu prin barbotarea gazelor reziduale evacuate printr-un lichid inert sau prin folosirea unei valve monodirecționale.

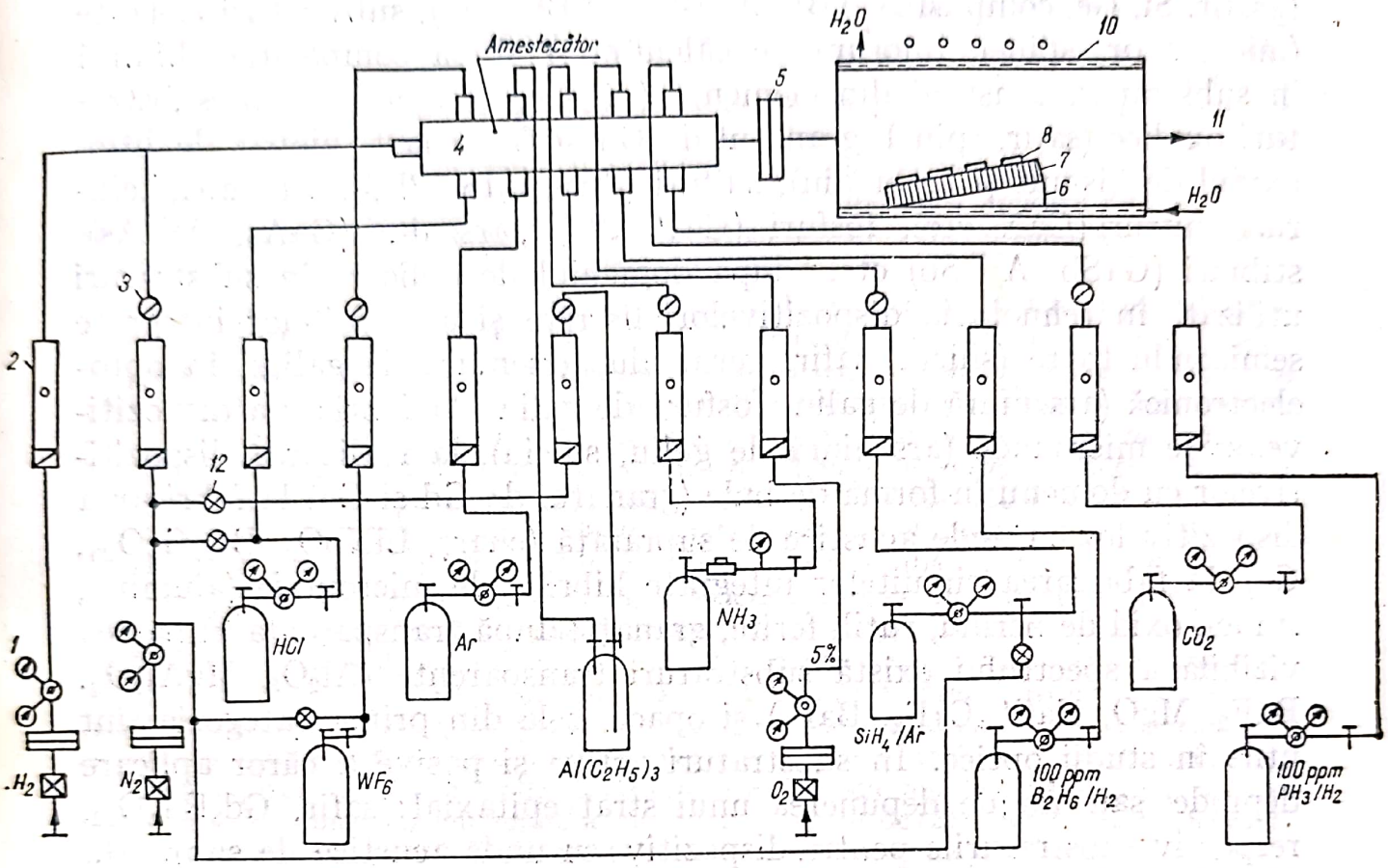


Fig. 10.1. Schema unei instalații polifuncționale de depuneri de straturi subțiri de Si, SiO_2, Si_3N_4, Al_2O_3, Al și W:

1 — gaze în butelii prevăzute cu regulatoare de presiune; *2* — rotametre cu valvă ac; *3* — valve de închidere; *4* — amestecător; *5* — filtru cu membrană; *6* — sanie din cuarț; *7* — susceptor din grafit; *8* — plachete de Si; *9* — bobina de radiofrecvență; *10* — reactor orizontal din cuarț; *11* — sistem de ardere și neutralizare gaze reziduale.

În cazul în care depunerea se efectuează la presiune redusă și gazele reziduale corosive trebuie trecute printr-o pompă de vid, este avantajos să se îndepărteze gazele condensabile printr-o capcană cu azot lichid înainte de a intra în pompă.

10.2. Substraturi utilizate în depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri

Substratul care este legat permanent de stratul subțire, trebuie să asigure în mod ideal numai suportul mecanic și să nu interacționeze cu stratul subțire decît pentru a-i asigura o adeziune suficientă. În ptactică, substratul exercită însă o influență considerabilă asupra caracteristicilor stratului subțire. Materialele substrat utilizate în tehnologia straturilor subțiri [91] se pot clasifica după următoarele criterii: după natura cristalină în materiale amorfe (sticle, cuarț topit etc.),

materiale policristaline (ceramică etc.) și materiale monocristaline (semiconductori, safir, spinel, metale etc.); după conductibilitatea electrică în substaturi metalice (conductoare), substraturi semiconductoare (grafit, Si, Ge, compuși $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ $A^{IV}B^{VI}$ etc.), substraturi izolante (mica, safir, spinel, fluorură de calciu etc.); după compoziția chimică în substraturi constînd din elemente (Si, Ge, C, metale etc.), substraturi oxidice (safir, spinel, granatul de Gd și Ga, cuarț, niobat de litiu, oxidul de bismut și germaniu), sulfuri (ZnS, CdS, PbS), seleniuri, telururi, nitruri (GaN etc), fosfuri (GaP, $A^{III}P$), arseniuri (GaAs, $A^{III}As$), stibiuri (GaSb, $A^{III}Sb$) etc.; după domeniul de aplicare în substraturi utilizate în tehnologia dispozitivelor discrete și a circuitelor integrate semiconductoare (siliciu, safir, germaniu, arseniura de galiu), în optoelectronică (arseniură de galiu fosfură de galiu), la fabricarea dispozitivelor de microunde (arseniură de galiu, siliciu), la realizarea dispozitivelor cu domenii în formă de bule (granatul de Gd și Ga) la fabricarea dispozitivelor cu unde acustice de suprafață (cuarț, $LiNbO_3$, $Bi_{12}GeO_{20}$, Ge), la fabricarea circuitelor integrate hibride de microunde (alumină, spinel, oxid de beriliu, rutil, ferite, granați; după transparența în partea vizibilă a spectrului există substraturi transparente (Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, BaF_2, MgO, NaCl, CaF_2, BaF_2) și opace, cele din prima categorie sînt utile în studii optice. În substraturi active și pasive a căror aplicare depinde sau nu de depunerea unui strat epitaxial: safir, $Gd_3Ha_5O_{12}$, respectiv substraturile pentru dispozitive cu unde acustice de suprafață (Ge, cuarț, $LiNbO_3$) și substraturile pentru circuite integrate hibride de microunde (alumina, safir, ferite). După starea cristalină a stratului ce se depune în substraturi utilizate pentru depuneri de straturi homoepitaxiale, hiteroepitaxiale (subîmpărțite în substraturi izolante și semiconductoare), policristaline sau amorfe. Proprietățile principale ale substraturilor importante pentru tehnologia straturilor subțiri DCV sînt: starea suprafeței substratului, compoziția și stabilitatea chimică, conductivitatea termică și proprietățile mecanice. În general, un substrat adecvat utilizării drept suport pentru un strat subțire, trebuie să îndeplinească o serie de condiții. Astfel, este necesar ca substratul să prezinte o suprafață netedă din punct de vedere atomic, o inerție față de reactații utilizați în procesul de depunere, o rezistivitate de volum și de suprafață mare, o conductibilitate termică mare, un coeficient de dilatare termică similar cu al stratului subțire, o rezistență mecanică mare, o rezistență crescută la șocuri termice, o temperatură de recristalizare mare, o planaritate bună, posibilitatea tăierii după depunere în miniplachete, preț scăzut etc.

Scanned with OKEN Scanner

10.2.1. Obținerea, proprietățile și aplicațiile substraturilor

Substraturi active. Substraturile active sînt interesante pentru creșterea homoepitaxială sau heteroepitaxială. În acest caz este necesar un substrat monocristalin (semiconductor sau izolant) de înaltă calitate, avînd o finisare a suprafeței lipsită de defecte, deoarece acestea s-ar propaga în stratul epitaxial și l-ar face inutilizabil. De asemenea, în cazul depunerilor heteroepitaxiale trebuie să existe un grad de nepotrivire scăzut între constantele de rețea și coeficienții de dilatare termică ai substratului și stratului. Substraturile active care prezintă cele mai importante aplicații sînt Si, GaAs, GaP, safirul, spinelul, granații. Alte substraturi ca Ge, SiC, diverși compuși semiconductori prezintă în prezent o aplicabilitate industrială mai restrînsă.

1) *Plachetele de siliciu* constituie materialul de plecare în tehnologia fabricării dispozitivelor discrete și a circuitelor integrate. Prelucrarea siliciului din lingou în formă de plachete lustruite progresează continuu, dispozitivele semiconductoare integrate pe scară mare fabricate în prezent necesitînd plachete mai mari și cu o perfecțiune sporită. Metoda de creștere a monocristalelor de siliciu prin tragere din topitură (metoda Czochralski), cea mai răspîndită metodă de obținere, permite în prezent obținerea pe scară industrială de cristale pentru plachete cu un diametru de 50—100 mm (2″—4″) și cu o densitate de dislocații mai mică de 500 cm^{-2}. Dopanții obișnuiți sînt borul, fosforul, arseniul și antimoniul. Rezistivitățile obținute curent se află în domeniul 0,001—100 ohm — cm (8×10^{19}—10^{14} atomi/cm^3). Monocristalul crescut este supus apoi operațiilor succesive de rectificare, de tăiere, de șlefuire, de subțiere chimică și lustruire, care conduc la realizarea de suprafețe plate, lipsite de defecte, adecvate pentru fabricarea tuturor dipozitivelor semiconductoare inclusiv a celor mai pretențioase, cum sînt circuitele integrate pe scară mare și foarte mare. Creșterea cristalelor de siliciu de calitatea necesară utilizării la fabricarea dispozitivelor electronice se realizează prin metoda tragerii din topitură și prin metoda flotării zonare. Metoda topirii zonare se bazează pe controlul formei unei regiuni topite a lingoului de siliciu de către tensiunea superficială în cîmpul de radiofrecvență. Prin această metodă se obțin cristale de diametru maxim 3″, rezistivități de 20—100 ohm-cm care se folosesc drept material pentru fabricarea redresoarelor, tranzistoarelor și tiristoarelor de putere. Plachetele necesare circuitelor integrate de diametru 3″—4″ sînt produse în general prin metoda Czochralski, care constă în creșterea din topiturile de siliciu conținute în creuzete de cuarț înconjurate de susceptori de grafit. Energia termică este furnizată prin încălzirea prin inducție RF sau rezistivă a susceptorului de grafit din jurul creuzetului. Creșterea este inițiată de la un germene rotitor adus în contact cu topitura și care este retras în timp ce creuzetul se rotește continuu în direcție opusă. Atmosfera cuptorului constă de obicei din argon la presiune normală sau redusă. Rezistivitatea cristalului de siliciu este determinată de concentrația impurităților dopante ionizate. Următoarea operație constă în tăierea lingoului în plachete cu ajutorul unui fierăstrău constînd dintr-o lamă metalică prevăzută cu o gaură a cărei muchie este placată cu particule fine de diamant încastrate în rețeaua metalului. Fiecare plachetă trebuie să fie apoi subțiată pe cale chimică ($HF—HNO_3—CH_3COOH$), pentru a se înlătura deteriorarea suprafeței datorită tăierii. În continuare urmează procesul lustruirii chimice, care se poate efectua prin metoda înlocuirii siliciului cu ioni de cupru sau prin metoda lustruirii cu o soluție coloidală. Pentru numeroase aplicații în tehnologia dispozitivelor discrete și a circuitelor integrate, se produc pe scară industrială plachete de siliciu epitaxiale, acestea sînt acoperite cu un strat de siliciu epitaxial avînd grosimea, rezistivitatea și tipul de dopant dorite.

2) *Plachetele de GaAs* se utilizează pe scară largă la fabricarea dispozitivelor de microunde, a diodelor emițătoare de lumină și a diodelor laser. Arseniura de galiu (GaAs) este sintetizată din elemente și crescută în formă monocristalină într-un cuptor orizontal într-o fiolă de cuarț supusă unui gradient de temperatură mobil (metoda solidificării controlate Bridgman). O altă metodă de producere industrială a GaAs masiv o constituie tehnica Czochralski, cu încapsulare în lichid, în care vaporizarea As din GaAs topit este inhibată prin așezarea unui strat de incapsulant nereactiv (B_2O_3) pe suprafața

topiturii. Dopanții obișnuiți sînt S, Se, Te (tip n), sau Zn (tip p), iar domeniul concentrațiilor de impurități n (sau p) obținute este $10^{14}-10^{18}$ atomi/cm^3. Doparea cu crom permite obținerea de monocristale semiizolante $\rho = 10^7-10^8$ ohm. cm. Apoi, ca și în cazul obținerii plachetelor de siliciu, este tăiat cu un ferăstrău de diamant în plachete de grosime maximă 500 μm, care pot avea un diametru < 5 cm și diverse orientări cristalografice (100, 110 etc.). Operația de șlefuire care înlătură deteriorarea suprafeței la tăiere, se efectuează mecanic cu o pulbere de Al_2O_3, după care urmează lustruirea mecano-chimică care se efectuează sub o căptușeală de lustruire rotativă înmuiată într-un corodant chimic, de obicei 0,05% Br_2 în metanol sau o soluție diluată de hipoclorit de sodiu (NaClO). Substratul cristalin prezintă o serie de defecte care influențează calitatea stratului subțire de obicei cristalin depus cum ar fi: mănunchiuri de dislocații (densitatea de dislocații este de circa 10^3cm^{-2}), neuniformități de dopare, deformări și incluziuni.

3) *Substraturile de GaP* care se aplică în special în tehnologia diodelor emițătoare de lumină se obțin printr-un procedeu similar cu cel utilizat în cazul celor de GaAs. Substraturile de GaP utilizate curent, au un diametru de circa 2,5 cm. Monocristalele de GaP (ca și cele de InP), datorită presiunii mari a fosforului la punctul de topire al compusului, sînt crescute în sisteme presurizate prin încapsulare în lichid, ca și în cazul GaAs. Pentru aplicațiile de dispozitive emițătoare de lumină se produc pe scară industrială plachete de GaAs sau de GaP pe care s-a depus un strat epitaxial de $GaAs_{1-x}P_x$.

4) *Alte substraturi* utile din *grupa compușilor* $A^{III}B^V$ (GaSb, InAs, InP și InSb) utilizate în special la creșterea homoepitaxială a straturilor subțiri corespunzătoare, se obțin, de asemenea, prin tăierea materialului masiv, urmată de lustruirea mecano-chimică, utilizînd corodanți adecvați (v. tabelul 9.1).

5) *Safirul* (α — Al_2O_3) este utilizat pe scară largă la obținerea dispozitivelor SOS, care sînt construite într-un strat subțire de siliciu depus epitaxial pe substratul de safir, precum și ca suport pentru circuitele integrate hibride de microunde. Materialul monocristalin are compoziția α — Al_2O_3 și structura romboedrică. În prezent se produc pe scară industrială discuri de safir de diametru maxim 4″ prin creștere din topitură (metoda Czochralski).

6) *Spinelul* a cărui compoziție constă în rapoarte variabile de oxid de magneziu și de aluminiu ($MgO \cdot Al_2O_3$) se obține prin metoda Czochralski (spinel stoichiometric $MgAl_2O_4$ sau prin metoda topirii în flacără (spinel nestoichiometric, Mg O.1,5 Al_2O_3—MgO: 2,5 Al_2O_3. Spinelul prezintă unele avantaje în comparație cu safirul, ca de exemplu structura cubică similară cu a siliciului mobilitate mai mare a purtătorilor din Si depus, o autodopare cu Al mai mică a straturilor. Totuși spinelul realizat prin metoda Czochralski sau prin alte metode prezintă numeroase probleme în ce privește omogenitatea materiatului, stabilitatea compziționalâ de-a lungul substratului, suprafața mică existența tensiunilor reziduale.

7) *Granații* sînt substraturi utilizate în realizarea dispozitivelor cu domenii în forma de bule și eventual a circuitelor integrate hibride de microunde. Creșterea straturilor epitaxiale de granați magnetici necesită un substrat de granat nemagnetic. Substratul cel mai utilizat este granatul de galiu și gadoliniu — $Gd_3Ga_3O_{12}$ (GGG). Sub stratul de GGG (3″) prezintă următoarele caracteristici care-l face util în tehnologia dispozitivelor cu bule magnetice: parametrul reticular apropiat de cel al stratului depus; dilatarea termică este apropiată de cea a stratului depus, evitîndu-se formarea defectelor și a crăpăturilor la răcire; suprafața este de calitate superioară, lipsită de incluziuni și zgîrieturi care ar perturba depunerea epitaxială; numărul de dislocații la suprafața substratului e $< 10/cm^2$; calitatea materialului este superioară și uniformă de-a lungul unei bule.

8) *Substraturile monocristaline de germaniu* se utilizează în tehnologia dispozitivelor discrete, la obținerea dispozitivelor cu unde active de suprafață etc. Prepararea lor se face în mod similar cu a siliciului din lingouri monocristaline obținute prin metoda Czochralski sau a flotării zonare.

9) *Substraturile monocristaline de carbură de siliciu* α — SiC se obțin prin tăierea materialului masiv, urmată de lustruirea cu pastă de diamant, spălare, corodare cu

soluția alcalină de fericianură de potasiu la fierbere. Substratul utilizat de exemplu la depunerile homoepitaxiale de SiC se poate coroda și în reactor în H_2 la temperaturi înalte.

10) *Substraturile de compuși semiconductori* $A^{II}B^{VI}$(CdS, ZnSe, ZnS, ZnTe, etc.) sînt utilizate de depunerea homoepitaxială sau heteroepitaxială a compușilor $A^{II}B^{VI}$ corespunzători, avînd aplicații potențiale în optoelectronică. Polimorfismul și nestoichiometria precum și obținerea dificilă a unei suprafețe de înaltă calitate cu un conținut scăzut de dislocații și defecte de împachetare, limitează utilizarea pe scară largă a acestor substraturi.

11) *Substraturile de compuși semiconductori* $A^{IV}B^{VI}$ cele mai utilizate sînt PbTe și $Pb_x\ Sn_{1-x}\ Te$. În prezent nu sînt disponibile substraturi de acest tip de calitate superioară.

12) *Substraturile metalice* (Mo, Ta, W etc.) și conductoare (grafit) se utilizează în special pentru obținerea celulelor solare. Ele se obțin din prelucrarea mecanică a lingourilor masive, urmată de lustruirea mecano-chimică cu diverși corodanți (vezi tabela 9.1).

Substraturi pasive. Substraturile utilizate pentru funcționare pasivă nu depind pentru aplicarea lor de depunerea unui strat epitaxial, astfel nu trebuie să satisfacă cerințele potrivirii structurale și reticulare. Ele sînt alese pe baza proprietăților fizice necesare aplicației dorite, anume în dispozitivele cu unde de suprafață și în circuitele integrate hibride de microunde.

Materialele aplicabile în realizarea dispozitivelor cu unde de suprafață sînt cuarțul, niobatul de litiu ($LiNbO_3$), oxidul de germaniu și bismut ($B_{12}GeO_{20}$) etc. Proprietățile acustice optime ale substraturilor piezoelectrice sînt: viteza undei acustice mică, timp de întîrziere mare, atenuarea mică, tăria cuplării piezoelectrice mare.

Substraturile folosite pentru circuitele integrate de microunde trebuie să aibă următoarele proprietăți generale: pierderi mici în domeniul frecvențelor de microundă; aderența bună la conductori; suprafață lustruită și relativ lipsită de porozități; lipsa oricărei deformări în timpul procesării circuitului; posibilitatea tăierii sau zgîrierii în vederea separării diverselor circuite obținute; conductivitate termică relativ mare în vederea disipării căldurii; constantă dielectrică relativ mare. Cele mai utilizate substraturi pentru fabricarea circuitelor integrate hibride de microunde sînt: ceramica de calitate superioară (alumina), sticla și feritele.

10.2.2. Contaminarea și curățirea suprafeței substraturilor

În general se spune că suprafața unui substrat este curată dacă pe aceasta nu există cantități semnificative de contaminanți nedoriți. Contaminații suprafețelor [92] pot fi clasificați în: straturi subțiri obținute prin reacție între contaminant și materialul substratului, de exemplu oxizi, carburi etc., straturi adsorbite care se formează prin adsorbția materialului din mediul înconjurător, particule contaminante, cum ar fi praful, care provine din mediul înconjurător și contaminanți de compoziție variabilă care provin din difuzia unui constituent din volum la suprafața substratului. Un procedeu adecvat de curățire a suprafeței unui substrat (sau strat subțire) conduce la îndepărtarea contaminanților, fără a modifica compoziția sau morfologia suprafeței și fără a lăsa reziduuri nedorite pe aceasta. Procesele de curățire pot fi împărțite în generale sau speciale. Metodele de curățire generale implică îndepărtarea odată cu contaminanții și a unei cantități din materialul suprafeței. În această categorie intră corodarea mecanică, corodarea chimică, corodarea prin pulverizare, electrolustruirea etc. Metodele de curățire speciale permit înlăturarea anumitor tipuri de impurități fără a modifica suprafața substratului. În această categorie intră curățirea cu solvenți, metodele de îndepărtare a componentului contaminant prin încălzirea substratului (de exemplu încălzirea în vid, în hidrogen etc.) sau prin reacția cu un gaz ce conduce la formarea unui compus volatil (de exemplu oxidarea contaminaților ce conțin carbon). Metodele principale de curățire a substraturilor sînt următoarele: curățirea cu apă și detergent, eventual prin

frecare cu un abraziv, curățirea cu solvenți; curățirea prin încălzire la temperaturi ridicate, în vid, sau în diverse atmosfere inerte, reducătoare, oxidante; oxidarea în plasmă; curățirea în ozon în prezența radiațiilor ultraviolete; curățirea prin descărcare luminiscentă; corodarea prin pulverizare; corodarea chimică etc. Controlul gradului de curățenie al suprafeței substraturilor se poate face prin diverse metode clasificate astfel: prin metoda analizării *in situ* nedistructive sau distructive a unor probe selectate; prin metode directe sau indirecte de detectare a speciilor contraminante și prin metode de detectare a particulelor contaminante sau a straturilor subțiri contaminante.

Studiul contaminării și curățirii plachetelor de siliciu prezintă o deosebită importanță pentru tehnologia dispozitivelor semiconductoare și a circuitelor integrate. Contaminanții plachetelor de siliciu pot fi împărțiți în două mari categorii: particule și straturi subțiri. Particulele contaminante constau în praful de siliciu provenit de la corodare, rectificare sau manipulare, particule anorganice provenind din mediul înconjurător sau din reactivii chimici și particule organice provenind de la operator. Straturile subțiri pot fi de natură organică (reziduuri de fotorezist, straturi rămase de la evaporarea solvenților organici impuri sau provenind din apa impură) sau de natură anorganică (straturi metalice ca Cu, Au etc. provenite din placarea prin substituție electrochimică, straturi ionice ca Na^+, K^+, straturi de oxid). Contaminarea cu particule prezintă efecte negative datorită perturbării proceselor de difuzie, oxidare, de depunere de straturi subțiri. Curățirea permite îndepărtarea particulelor și a straturilor subțiri dăunătoare, obținîndu-se un strat subțire inofensiv, constînd de obicei din oxid. Etapele de curățire a plachetelor de siliciu sînt următoarele: îndepărtarea substanțelor organice care ar împiedica contactul reactanților apoși cu suprafața, utilizînd de obicei medii oxidante ca NH_4OH/H_2O_2 (sau H_2So_4/K_2O_2) sau îndepărtarea în plasmă de oxigen; îndepărtarea straturilor de oxid utilizînd o soluție diluată de HF sau NH_4F:HF; îndepărtarea tuturor impurităților metalice (Cu) sau ionice (N_a^+) efectuată de obicei în amestecul HCl/H_2O_2. Îndepărtarea particulelor de siliciu se face de obicei prin curățire cu ultrasunete în apă cu detergent.

10.2.3. Corodarea chimică a substraturilor semiconductoare

Deoarece substraturile semiconductoare (Si, Ge, GaAs etc.) sînt cele mai utilizate în depunerea chimică din vapori, prezentarea mecanismului corodării, a diverselor tipuri de procese de corodare precum și a sistemelor de reactanți utilizate, se va face în special cu referire la această categori de substraturi [82, 83]. Trebuie menționat însă că substraturile metalice sau izolatoare implică un mecanism și tipuri de procese de corodare similare. Procesele și reactanții utilizați pentru majoritatea substraturilor utilizate în depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri, sînt sintetizate în tabelul 9.1. Mecanismul corodării semiconductoarelor este de tip electrochimic, reacțiile fundamentale ce stau la baza proceselor de corodare ale semiconductoarelor fiind de natură electrochimică. Acestea implică reacții de oxidare-reducere, urmate de dizolvarea produșilor de oxidare frecvent prin complexare. Procesul de dizolvare este limitat de viteza de reacție sau este limitat de difuzie, dacă dizolvarea este funcție de viteza reacției chimice, respectiv dacă depinde de transportul corodantului prin difuzie la sau de la suprafață prin lichid sau gaz. Procesele determinate de difuzie au energii de activare mai scăzute (de ordinul a cîtorva kcal/mol) decît procesele limitate de viteza de reacție și sînt prin urmare relativ insen-

Scanned with OKEN Scanner

sibile la variațiile de temperatură. Ele sînt afectate de agitare într-o măsură mai mare, conducînd la o creștere a vitezei de corodare datorită aducerii sporite de reactant la suprafața semiconductoare. Modificarea condițiilor de corodare ca temperatura, precum și variația proporțiilor relative ale componenților corodantului, pot modifica procesele determinante de viteză. Alți factori care determină viteza de corodare a semiconductorilor cristalini sînt orientarea cristalină, tipul și concentrația de atomi dopanți, defectele reticulare și structura suprafeței.

Procesele de corodare chimică pot fi clasificate după tehnica prin care este efectuată reacția. Se pot distinge astfel: corodarea izotropă în fază lichidă; corodarea antizotropă în faza lichidă; corodarea electrochimică; corodarea chimică selectivă; corodarea cu gaz sau în fază de vapori și lustruirea mecano-chimică. În afară de acestea se mai cunosc procese de corodare fizico-chimică, cum sînt corodarea prin pulverizare, corodarea în plasmă, corodarea cu fascicul ionic, care au fost discutate în 9.4.

Corodarea izotropă în fază lichidă. Corodarea chimică izotropă a semiconductoarelor în reactivi lichizi este procesul de corodare cel mai folosit pentru îndepărtarea suprafețelor deteriorate de prelucrările mecanice, pentru crearea de structuri sau suprafețe plane în plachetele monocristaline și pentru definirea configurațiilor dorite în filmele semiconductoare monocristaline și policristaline.

Cel mai folosit corodant pentru Si este $HF—HNO_3—H_2O$. Reacția de corodare globală a Si în amestecuri $HF—HNO_3—H_2O$ sau $HF—HNO_3—CH_3COOH$ este:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF \longrightarrow 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O + \\ + 3(4-n)\,e^+ + 3(4-n)e^- \qquad (10.1)$$

unde e^+ reprezintă un gol, n este numărul minim de goluri necesare pentru a dizolva un atom de Si ($n = 2 \ldots 4$). Studiile de corodare pe întreg domeniul de compoziții $HF - HNO_3$ la diverse temperaturi și viteze de agitare arată că: nu există diferențe în ce privește viteza de corodare a Si n, p sau a joncțiunii $p - n$ pentru domeniul de rezistivități 0,05—78 ohm·cm. Pentru 10—50% HF, viteza de corodare este direct proporțională cu concentrația HF. Pentru compoziții conținînd 2—50% HF, viteza de corodare crește linear cu temperatura în domeniul 0—60°C, energia de activare de 39 kcal/mol indicînd că reacția este limitată de viteza difuziei. Viteza de corodare este legată în mod direct de viteza de rotație a probei. În corodanții cu conținut mare de HF, concentrația HNO_3 determină viteza de corodare, deoarece oxidarea este treapta determinată de viteză; în compozițiile cu conținut mare de HNO_3, viteza de corodare este funcție numai de HF, deoarece în acest caz dizolvarea este procesul determinant de viteză. Pentru corodarea izotropă a Ge se folosesc două tipuri principale de corodanți.

Scanned with OKEN Scanner

Într-unul oxidantul este HNO_3 și agenții complexanți sînt soluțiile apoase de HF sau HF + CH_3COOH, în altul H_2O_2 servește drept oxidant și soluția apoasă de HF este complexantul. Cei mai folosiți corodanți izotropi ai GaAs sînt diverse compoziții de Br_2—CH_3OH, NaOH—H_2O_2, H_2SO_4, H_2O_2—H_2O și NH_4OH—H_2O_2—H_2O.

Corodarea lichidă anizotropă. În corodarea anizotropă sau dependentă de orientare, viteza de corodare variază cu direcțiile cristalografice principale ale monocristalului semiconductor. Efectele de orientare pentru acest tip de corodare preferențială s-au atribuit proprietăților cristalografice, îndeosebi densității de legături libere ale suprafeței, viteza de corodare relativă crescînd cu numărul de legături libere disponibile.

Corodanții lichizi anizotropi ai Si sînt de obicei soluții alcaline folosite la temperaturi ridicate. Ca și în cazul corodanților acizi izotropi, reacțiile principale sînt oxidarea Si urmată de dizolvarea silicei hidratate. Oxidantul poate fi H_2O în sisteme alcaline apoase ca NaOH sau preferabil KOH, hidrazina, etilendiamina, hidroxizi de amoniu, cuaternar sau silicați de sodiu. Agentul complexant pentru a efectua dizolvarea constă de obicei din un alcool ca izopropanol, *n*-propanol, butanol secundar sau pirocatehină.

De exemplu în cazul corodantului apă—etilendiamină—pirocatehină, vitezele de corodare ale Si orientat (100), (110) și (111) sînt circa 50 : 30 : 3 μm/h respectiv. Corodarea preferențială cristalografică a GaAs poate fi realizată cu diverse soluții ca 1—3% Br_2 în CH_3OH, $49H_3PO_4$—$11NHO_3$, $8H_2O_2$—$1K_2SO_4$—$1K_2O$, $3CH_3OH$—$1H_3PO_4$—$1H_2O_2$, acid citric—H_2O_2—H_2O. De exemplu vitezele de corodare relative ale GaAs în 1% Br_2 în CH_3OH sînt dependente de orientarea suprafeței astfel: (110) > (111) B > 100 ⩾ (111) A.

Corodarea electrochimică. Corodarea semiconductorului în reactivi lichizi prin aplicarea unei forțe electromotoare exterioare se folosește pentru prepararea de suprafețe oglindă ale plachetelor semiconductoare și pentru crearea de straturi foarte subțiri de semiconductoare monocristaline. Straturi subțiri sau regiuni semiconductoare corodate selectiv pot fi create, de asemenea, prin folosirea de compoziții specifice de corodanți a căror viteză de corodare este funcție de tipul de dopant sau de concentrația dopantului. Electrolustruirea Ge și Si s-a reușit prin procedeul cu jet, folosind drept soluții de electrolit un acid diluat (HF).

Corodarea GaAs poate fi realizată, de asemenea, prin tehnici electrolitice, de exemplu: corodarea anodică a fețelor (100), (110) și (111) ale GaAs tip *n* în 10% KOH etc.

Corodarea chimică selectivă. Pentru dizolvarea Si de tipuri de dopanți și rezistivități diferite poate fi atinsă și prin metoda chimică fără folosirea de electrozi externi. Viteza de corodare a Si (100) în

corodantul anizotropic KOH—K_2O—n sau izopropanol nu este influențată de rezistivitate sau de tipul dopantului, cu excepția cazului borului. În acest caz viteza de corodare scade puternic cu creșterea concentrației de B dînd o diferență de viteză de corodare de 50: 1.

Corodarea Si (100) p^+ în KOH— izopropanol—CH_3OH la 80°C sau în etilendiamină—pirocatehină—apă este diferită de cea a Si n^+ sau p^-. În corodanți acizi ca $1HF—3HNO_3—8CH_3COOH$, vitezele de corodare sînt funcție de concentrația de dopant; rezistivitățile maimari de 0,068 ohm.cm nu mai sînt corodabile. Corodarea chimică selectivă s-a folosit pentru prepararea straturilor subțiri de Si epitaxial pe substraturi izolante și în procesele de izolare dielectrică ale circuitelor integrate. Corodarea chimică selectivă a GaAs are loc în diverse sisteme de soluții care de exemplu: corodează preferențial în conformitate cu tipul de conductivitate, vitezele scăzînd în ordinea $n^- > n^+ > pt \simeq p^-$ ($FeSO_4$ + acid etilendiamintetraacetic la iluminare); corodează selectiv față de stratul epitaxial depus ca $Ga_{1-x}Al_xAs$ (diverse soluții redox) sau corodează selectiv față de tipul de dopant (soluții redox stabile în soluții acide sau alcaline $I_2—KI$, $K_3Fe(CN)_6—K_4Fe(CN)_6$ și $C_6H_4O_2—C_4H_6O_2$ (chinonă—hidrochinonă), sau soluții redox stabile în mediu acid $FeCl_3—FeCl_2$, $Ce(SO_4)_2—Ce(NO_3)_3$.

Corodarea în fază gazoasă sau de vapori. Corodarea în fază gazoasă sau de vapori se folosește în tehnologia semiconductoarelor pentru lustruirea corodantă a plachetelor de Si *in situ* înainte de creșterea epitaxială. Obținerea de suprafețe ale substratului lipsite de deteriorări mecanice și impurități este esențială pentru atingerea unei perfecțiuni cristalografice înalte a stratului epitaxial. Cel mai bun reactiv pentru lustruirea în vapori a Si este hexa fluorura de sulf SF_6. Aceasta produce o suprafață netedă, tip oglindă, cînd reacționează diluată cu H_2 la temperaturi de 950° C (sau peste 1050°C conform reacției globale:

$$4Si(s) + 2SF_6(g) \longrightarrow SiS_2 \text{ (s sau l)} + 3SiF_4(g) \qquad (10.2)$$

Viteza de corodare (ca și calitatea suprafeței obținute) depinde de concentrația de SF_6 precum și mai ales de temperatură. Avantajele SF_6 față de alți reactivi constau în necorozivitatea, lipsa eroziunii și toxicității, netoxicitatea, necesitatea unor temperaturi relativ scăzute, excelenta planitate obținută, care face procesul aplicabil la subțierea plachetelor. Nu rezultă o contaminare cu sulf, dar este atacat SiO_2, astfel că nu poate fi folosit drept strat mascant pentru corodarea configurațiilor dorite.

Alți corodanți vapori folosiți pentru lustruirea siliciului sînt HCl, HBr, HI, Cl_2, H_2S, HI—HF și H_2O. Dintre aceștia, cel mai utilizat este HCl în H_2 la 1100—1200°C el fiind capabil de a produce finisări ale suprafeței superioare celor obținute prin lustruire chimică lichidă, viteza de corodare nu depinde mult de temperatură sau de rezistivitatea Si

Germaniul poate fi corodat similar cu Si cu HCl anhidru la 820°C, $HI—H_2$ la 900°C, $H_2S—H_2$ la 650—900°C, $H_2—H_2O$ la 900°C. Corodarea în fază gazoasă a substraturilor de GaAs, înainte de depunerea epitaxială se realizează cu HCl anhidru sau mai bine cu $HCl—AsCl_3—H_2$ la temperaturi de 900°C cu o viteză de corodare de ~ 10 μm/min.

Lustruirea mecano-chimică. Lustruirea prin combinarea proceselor chimice și mecanice este folosită de obicei drept ultima etapă pentru prepararea plachetelor semiconductoare plate și lucioase, lipsite de deteriorări datorate prelucrării mecanice, pentru a servi astfel drept substraturi inițiale adecvate în fabricarea dispozitivelor semiconductoare. Tehnica preferată de prelucrare a Si ce dă suprafețe aproape perfecte este metoda lustruirii cu soli de silice. Mediul constă dintr-o suspensie coloidală de silicagel în soluție de NaOH apoasă de *p*H controlat și este distribuită pe căptușeala de lustruire a unei mașini de lustruire rotative. Îndepărtarea siliciului are loc prin oxidarea suprfeței de către apă în prezența ionilor alcalini și dizolvarea continuă a oxidului superficial, ajutată de gelul de silice care servește ca abraziv fluid. Factorii care influențează calitatea suprafeței finale sînt compoziția și *p*H-ul suspensiei, materialul căptușelii, temperatura și presiunea. Viteza de lustruire depinde atît de parametrii de lustruire, cît și de tipul de dopant și de concentrația acestuia. Procesul decurge conform reacției globale:

$$Si + 4NaOH = Na_4SiO_4\ (sol) + 2H_2(g), \qquad (10.3)$$

Un alt tip de proces de lustruire mecano-chimică pentru Si folosește o soluție apoasă ce conține ioni de cupru și fluor. În acest proces ionii Cu^{2+} sînt reduși de Si la Cu metalic, iar Si este oxidat la Si^{4+} conform reacției globale:

$$Si^\circ + 2Cu(NO_3)_2 + 6NH_4F \longrightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 4NH_3 + 2Cu^\circ + 4HNO_3 \qquad (10.4)$$

Vitezele de îndepărtare sînt de circa 500 de ori mai mari decît în cazul lustruirii cu suspensie, rezultînd suprafețe nedeteriorate, curate.

11. Prepararea și proprietățile straturilor subțiri semiconductoare

11.1. Straturi subțiri homoepitaxiale de siliciu

Depunerea (creșterea) epitaxială a siliciului este cea mai importantă aplicație a depunerilor chimice din vapori în domeniul semiconductoarelor [93—96].

Prepararea straturilor epitaxiale de siliciu. S-au folosit atît procese directe (evaporare, pulverizare etc.) cît și procese indirecte (DCV).

Creșterea chimică din vapori se aplică pe scară industrială deoarece: materialul crescut din vapori posedă un grad înalt de perfecțiune chimică și structurală; concentrația și distribuția dopanților în materialul crescut poate fi controlată reproductibil obținîndu-se structuri stratificate și compoziția materialului crescut poate fi controlată pentru prepararea heterojoncțiunilor.

Procesele indirecte implică descompunerea în fază de vapori a unui compus de siliciu la suprafața substratului.

Un astfel de proces indirect este transportul chimic din vapori de exemplu transportul siliciului în prezența iodului cu ajutorul diiodurii de siliciu (§ 2.6) în care s-a găsit că viteza de depunere a Si este direct proporțională cu presiunea iodului și invers proporțională cu distanța sursă-substrat. Depunerile s-au efectuat atît în sistem închis, cît și în sistem deschis. Procesul prezintă unele inconveniente cum ar fi dificultatea menținerii curate a sistemului, dificultatea introducerii dopantului și controlul insuficient al parametrilor de depunere care conduce la o calitate slabă a straturilor ceea ce face ca acest proces să nu fie interesant pentru aplicațiile la dispozitivele semiconductoare.

Un alt tip de procese indirecte constă în depunerea chimică din vapori într-un sistem deschis fiind utilizate în mod curent pentru producerea de siliciu epitaxial de calitate superioară. Primul proces ce a condus la obținerea de straturi de calitate superioară, care a fost elaborat în anul 1957, se bazează pe reducerea cu hidrogen a tetrabromurii de siliciu, substratul de siliciu fiind încălzit rezistiv. Acest proces care folosește însă reducerea cu hidrogen a tetraclorurii de siliciu într-un sistem orizontal încălzit inductiv a devenit metoda de

Scanned with OKEN Scanner

obținere industrială cea mai acceptată (fig. 11.1, *a*). Pentru depunerea chimică din vapori a siliciului epitaxial se mai utilizează cuptoare încălzite rezistiv sau radiant. Reacțiile de reducere cu hidrogen ale $SiHCl_3$, SiI_4, $SiBr_4$, Si_2Cl_6, precum și reacțiile de descompunere ale

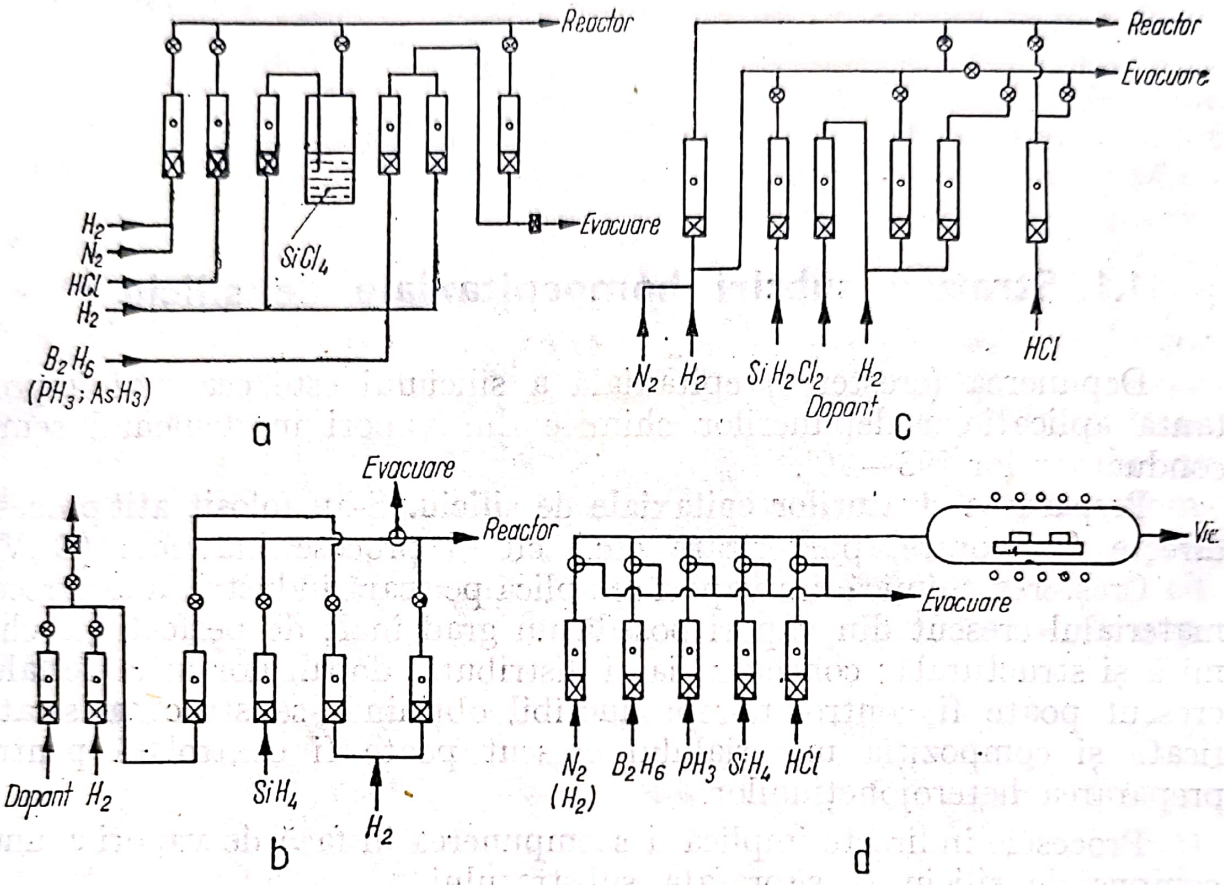


Fig. 11.1. Depunerea straturilor subțiri de Si epitaxial. Schema panoului de gaze pentru depuneri din:

a — $SiCl_4$ *b* — SiH_2; *c* — SiH_2Cl_2 (cu dublă diluție a dopantului); *d* — SiH_4 la presiune scăzută.

CH_3SiCl_3, CH_3SiHCl_2, $(CH_3)_2$ $SiCl_2$, $Si(CH_3)_4$ nu prezintă avantaje în comparație cu metoda reducerii cu hidrogen a tetraclorurii de siliciu.

Piroliza silanului (fig. 11.1, *b*) este o altă reacție ce a fost studiată intens și a fost acceptată drept metodă de producție a straturilor de siliciu cu distribuții de impurități de interfață abrupte.

Diclorosilanul (fig. 11.1, *c*) a fost introdus în locul $SiCl_4$, prezentînd unele avantaje. Astfel spre deosebire de acesta există în condiții normale în stare gazoasă astfel că cantitățile de SiH_2Cl_2 introduse în reactor pot fi reglate cu debitmetre. Reacția este ireversibilă și există o tendință mai mică de reacție omogenă la concentrații mari obținîndu-se viteze de depunere mai mari decît pot fi obținute cu $SiCl_4$ sau silan în condiții comparabile. Temperaturile de depunere epitaxială sînt scăzute (circa 1 100°C iar dependența de temperatură a vitezei de creștere este mică, reglajul grosimii fiind în consecință mai ușor.

Creșterea epitaxială a Si s-a realizat și prin DCV stimulată de plasmă din silan. De asemenea, DCV la presiune scăzută (fig. 11.1, *d*) constituie o metodă de reducere a autodopării, ceea ce conduce la obținerea de straturi de rezistivitate mai mare printr-un proces controlat mai bine, ceea ce va îmbunătăți în cele din urmă performanțele electrice ale dispozitivelor. Straturile de siliciu epitaxial se obțin utilizînd SiH_4 cu sau fără H_2, la temperaturi de 800—1 150°C și presiuni în domeniul 0,1—1 atm. Condițiile de creștere optime din SiH_4—H_2 într-un reactor orizontal încălzit RF sînt $T = 1050$°C și $P = 80$ torr. Se pot utiliza și alți reactivi ca SiH_2Cl_2—AsH_3—H_2 la 1080°C și 40 torr, precum și SiH_2Cl_2, $SiCl_4$ sau $SiHCl_3$ cu $H_2 + AsH_3(PH_3)$.

Reducerea halogenurilor de siliciu. Reducerea cu hidrogen a triclorsilanului decurge la 1 100—1 150°C conform reacției globale

$$SiHCl_3(g) + H_2(g) \longrightarrow 3HCl(g) + Si(s) \qquad (11.1)$$

Reacțiile similare ale tetrabromurii și tetraclorurii decurg la 1 100—1 200°C respectiv 1 150—1 200°C.

$$SiBr_4(g) + 2H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4HBr(g) \qquad (11.2)$$

$$SiCl_4(g) + 2H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4HCl(g). \qquad (11.3)$$

În ciuda naturii corosive a gazelor implicate, reducerea cu hidrogen este sistemul cel mai popular de depunere a siliciului, deoarece clorurile și bromurile de siliciu sînt lichide în condiții normale și destul de stabile fiind transportate ușor în camera de reacție de către hidrogen care acționează simultan drept reactant și gaz purtător.

Straturi homoepitaxiale de siliciu de grosime, rezistivitate și tip de conductivitate bine determinate au fost crescute prin reducerea $SiCl_4$ cu hidrogen folosind dopanți lichizi BBr_3 sau PCl_3 — precum și $AsCl_3$, $SbCl_5$, PCl_5 — obținîndu-se domenii de dopare de 10^{14}—10^{17} atomi/cm^3 folosind PCl_5, sau de 10^{17}—10^{20} atomi/cm^3 folosind $AsCl_3$. Coeficientul de distribuție al dopantului (PCl_3, $AsCl_3$ sau $SbCl_3$) în stratul de Si depus din sistemul $SiCl_4 + H_2$ și raportul atomic dopant/siliciu în curentul inițial de gaz este funcție de agentul de dopare, debitul de gaz și de temperatura de depunere. Deoarece clorurile nu sînt agenți de dopare satisfăcători pentru creșterea straturilor tip *p* fiind degradate de umezeală, este utilă folosirea dopanților gazoși. Astfel s-a folosit B_2H_6 diluat în hidrogen pentru obținerea stratului tip *p* cu concentrație de dopant 10^{15}—10^{20} atomi/cm^3 și PH_3 diluat în hidrogen pentru obținerea straturilor tip *n* puternic dopat cu 10^{17}—10^{20} atomi/cm^3. Perfecțiunea cristalină a straturilor depuse este funcție de viteza de creștere, de temperatură și de calitatea suprafeței inițiale.

Studiul mecanismului reacției de reducere a $SiCl_4$ a arătat că aceasta are loc prin intermediul radicalului $SiCl_3$. De asemenea, con-

Scanned with OKEN Scanner

comitent cu reacția de depunere are loc și o reacție care consumă siliciul depus:

$$SiCl_4 + Si \longrightarrow 2SiCl_2 \qquad (11.4)$$

Reacția de depunere este controlată de transferul de masă peste 1 100°C și de viteza de reacție sub 1 100°C. Din dependența de temperatură a vitezei de creștere s-au calculat următoarele energii de activare: $E = 37$ kcal/mol ($SiCl_4 + H_2$, 1150—1200°C), $E = 37{,}5$ kcal/mol ($Si_2Cl_6 + H_2$, 600—1 000°C în prezența luminii UV), $E = 22$ kcal (mol ($SiHCl_3 + H_2$, 1 100—1 200°C) și $E = 15$ kcal/mol ($SiBr_4 + H_2$, 1 050—1.300°C).

Piroliza hidrurilor. Depunerea siliciului prin descompunerea termică a silanului, permite o simplificare a procesului, avînd în vedere atît reacția chimică, cît și temperatura. Unicul produs secundar de reacție este hidrogenul și de aceea atacul substratului și autodoparea ce au loc în cazul metodei reducerii halogenurilor sînt mult reduse. Dopanții pot fi introduși convenabil în formă de hidruri gazoase ca PH_3 și B_2H_6. Profilele de dopare abrupte pot fi obținute mult mai ușor ca o consecință a temperaturii de creștere epitaxiale mai scăzute și a gradului mai mic al reacției inverse de corodare, autodoparea și difuzia externă fiind micșorate. Unicul neajuns al silanului, un gaz în condițiile ambiante este acela că el trebuie manipulat cu precauții deoarece se aprinde spontan la expunere la aer. Totuși silanul diluat cu hidrogen sau cu un gaz rar la o concentrație mai mică de 5% nu este piroforic și poate fi stocat la o presiune de circa 60 atm într-o butelie de gaz.

Din silan se obține siliciu la temperaturi > 400—600°C prin reacția:

$$SiH_4(g) \longrightarrow Si(s) + 2H_2(g) \qquad (11.5)$$

Descompunerea la temperaturi mai joase este puțin influențată de prezența hidrurilor din grupa III și V, deoarece acestea tind să se descompună mai greu decît silanul. Obținerea straturilor epitaxiale folosind SiH_4 diluat cu H_2 pe substraturi de siliciu (lustruite cu HCl la 1 200—1 250°C și tratate în H_2 la 1 200°C înainte de depunere) are loc pentru un amestec 0,2% SiH_4 în H_2 în zona de depunere, cu o viteză de depunere de circa 1 μm/min care crește cu temperatura de depunere pe domeniul 1 050—1 150°C. Straturile s-au dopat n și p cu $5 \times 10^{14} - 5 \times 10^{19}$ atomi/cm^3 folosind respectiv arsina sau fosfina și diboranul. La temperaturi mai mici de 1 000°C straturile devin policristaline.

Efectul suprafeței substratului. Pentru a minimaliza defectele din straturile epitaxiale, suprafața substratului trebuie să fie lipsită de depuneri de particule străine inclusiv oxid, și de defecte rezultate din tratamentele anterioare.

Scanned with OKEN Scanner

Cel mai practic procedeu de îndepărtare a defectelor atît a celor inerente cît și a celor introduse în timpul prelucrării este corodarea cu vapori *in situ* a substraturilor înainte de depunerea epitaxială — de exemplu utilizînd Cl_2, HI, HBr, HCl, H_2S, SF_6 și H_2O. Viteza de corodare nu depinde de rezistivitatea electrică și de tipul de conductivitate al Si (tabelul 11.1). S-a constatat că cel mai bun agent corodant

Tabelul 11.1.

Condițiile corodării *in situ* ale siliciului cu HCl, H_2O, H_2S și SF_6

Corodant	Domeniul temperaturii de corodare, °C	Condiții de corodare la 1200°C, și debit total de 100 l/min	
		Fracția molară corodant	Viteză de corodare, um/min
HCl	1 000 — 1 250	0,01	0,2
SF_6	950 — 1 250	0,001	2,5
H_2O	1 150 — 1 300	0,0001	0,1
H_2S	1 000 — 1 250	0,005	15

este HCl pe domeniul 1 000—1 250°C, totuși el poate deteriora distribuția impurităților. Apa în stare de vapori necesită temperaturi mai mari, H_2S are un miros și toxicitate ce o exclud de la folosirea în mod obișnuit, SF_6 și H_2S pot contamina cu sulf și astfel degrada proprietățile electrice ale straturilor datorită difuzivității mari a S în siliciu.

Uniformitatea depunerii este mai mare într-un reactor cu secțiune transversală rectangulară decît într-un tub cilindric și crește cu creșterea vitezei gazului. Ridicarea capătului susceptorului dinspre partea de ieșire din reactor, într-un tub rectangular îmbunătățește uniformitatea longitudinală, unghiul de înclinare necesar pentru o uniformitate optimă fiind dependent de viteza gazului. Alte metode de îmbunătățire a uniformității constau în introducerea de cantități mici de corodant în reacția de piroliză a SiH_4, de exemplu SF_6 sau HCl.

Doparea straturilor de siliciu epitaxial. Fabricarea dispozitivelor semiconductoare în straturile semiconductoare epitaxiale necesită în mod obișnuit introducerea de cantități controlate de impurități electric active în stratul în creștere. Metoda cea mai folosită constă în adăugarea în curentul de gaz a compusului volatil al elementului de dopare (PH_3, AsH_3, B_2H_6) care se descompune la temperatura de depunere sau în cazul tetraclorurii de siliciu prin dizolvarea dopantului în sursa lichidă.

Tratarea teoretică a încorporării impurităților *n* și *p* în siliciu, efectuată prin analiza transferului speciilor din faza gazoasă în solid la echilibru termodinamic, sau prin analiza cineticii de depunere con-

trolată de difuzie, explică observațiile experimentale cum ar fi dependența dopării de presiunea parțială a dopantului, de temperatură, de viteza de creștere etc.

În afară de doparea intenționată poate avea loc și o dopare accidentală a straturilor de Si epitaxial. Sursele de impurități ce tind să furnizeze impurități nedorite se clasifică în următoarele categorii majore: impurități provenind din camera de reacție, impurități prezente în sursa de siliciu, impurități provenind din susceptorul cald, impurități provenind din substrat și încorporate prin autodopare prin faza de vapori și impurități încorporate prin difuzia în exterior din substrat sau straturi îngropate în timpul depunerilor la temperatură mare. Ultimele două categorii degradează gradientul de impurități interfaciale și aduc neajunsuri în cazul joncțiunilor abrupte sau al straturilor gradate și cu distribuții de impurități predeterminate. Pentru a obține straturi cu distribuții de impurități abrupte se folosesc următoarele metode: etanșarea suprafeței din spate a substratului și susceptorului, folosirea de concentrații mai mari ale sursei pentru a crește vitezele de depunere, utilizarea de viteze mai mari ale gazului și reducerea temperaturii de depunere.

Defecte în straturile epitaxiale. Perfecțiunea cristalină este un factor important în menținerea randamentului și siguranței în funcționare a dispozitivelor semiconductoare. Cauzele defectelor în siliciu epitaxial sînt degradarea și contaminarea suprafeței substratului, tensiunile termice și mecanice și contaminarea în timpul depunerii. Contaminanții îndeosebi oxigenul și carbonul conduc la creșteri de straturi cu defecte cum ar fi defecte de împachetare, macle, tripiramide și formarea de fațete. Din analiza siliciului masiv se constată că aceste două elemente sînt prezente în cantități variabile, dar la suprafață sînt prezente concentrații mai mari decît cele care ar rezulta din segregare. Contaminarea cu oxigen are loc deoarece suprafața curată a Si expusă la aer formează rapid un film de oxid de 10—30 Å a cărui grosime crește încet cu timpul. Acest film se îndepărtează prin tratarea suprafeței la temperatură înaltă înainte de depunere. Contaminarea cu carbon se poate datora contaminării reziduale de la lustruire sau absorbției impurităților conținînd carbon din aer, sau din reactivii folosiți la prelucrarea substratului. Se cunosc amestecuri de curățire eficace bazate pe apă oxigenată în soluție acidă sau bazică care reduc contaminarea cu C. Impuritățile conținînd carbon în faza gazoasă contribuie, de asemenea, la creșterea cu defecte.

Analiza chimică și structurală a suprafeței substratului prin metode ca spectroscopia de electroni Auger, difracția de electroni, microscopia electronică de transmisie, elipsometria etc. permite înțelegerea naturii formării defectelor în creșterea epitaxială. Astfel, contaminarea cu impurități conduce la formarea de suprafețe cu fațete și asperități, la apariția de defecte de aranjare, macle sau precipitate.

Scanned with OKEN Scanner

Tensiunile termice datorită gradienților de temperatură în material în timpul creșterii epitaxiale și alte procese de temperatură înaltă pot induce defecte în siliciul lipsit anterior de defecte. O plachetă așezată culcat pe un susceptor cald este supusă la gradienți termici verticali (axiali) care pot duce la încovoierea plachetei. Pierderea contactului termic cu susceptorul poate astfel cauza gradienți de temperatură radiali care pot da naștere la dislocații. Curbarea plachetei poate rezulta și din tensiunile interne reziduale de la tăierea și lustruirea plachetelor. Într-o plachetă concavă cu regiunea centrală în contact cu susceptorul și o periferie mai rece se pot produce tensiuni de compresiune centrale. Nepotrivirea reticulară dintre substrat și stratul epitaxial poate, de asemenea, induce dislocații. Un rol important este jucat în cazul depunerilor de Si pe safir, de tensiunile provocate de diferența de dilatare termică dintre cristale. O concentrație mare de impurități poate modifica constanta de rețea. Borul avînd o rază covalentă mică, poate provoca o contracție a rețelei la concentrații mari, proporțional cu această concentrație. Un strat de Si de înaltă rezistivitate crescut pe un substrat puternic dopat cu B nu se va potrivi destul de bine și energia de deformare rezultată poate fi pierdută prin formarea de dislocații. Densitatea de dislocații crește cu creșterea grosimii stratului și a gradului de nepotrivire. Straturile de Ge depuse pe Si la temperaturi joase arată, de asemenea, efectele nepotrivirii rețelelor dar în acest sistem alierea la heterojoncțiune reduce nepotrivirea și totodată densitatea de dislocații.

Depunerea selectivă. Depunerea chimică din vapori s-a folosit pentru creșterea siliciului în anumite zone ale substratului pentru a produce anumite dispozitive semiconductoare. De exemplu structura unui asemenea dispozitiv conține o mască de dielectric pe suprafața substratului care izolează componentele unui circuit integrat format într-un strat epitaxial. Pentru creșterea selectivă în regiuni ale substratului definite de o mască de SiO_2 s-au folosit atît SiH_4 cît și $SiCl_4$, deoarece creșterea epitaxială este împiedicată de prezența unui strat de SiO_2 pe substratul de siliciu monocristalin. Depuneri selective la temperaturi mai joase s-au obținut folosind $SiCl_4/H_2$ cu adaos de HCl pentru a suprima creșterea pe oxid. S-au depus straturi epitaxiale și în ferestrele decupate într-o mască de nitrură de siliciu care este mai puțin vulnerabilă la deteriorare în timpul creșterii, observîndu-se că la o anumită presiune a $SiCl_4$, dependentă de temperatură, apare depunerea de Si policristalin pe mască.

Depunerea siliciului epitaxial la temperaturi joase. Un interes major îl constituie reducerea temperaturii de creștere a siliciului epitaxial, unul din obiectivele urmărite fiind micșorarea difuziei impurităților în strat în timpul creșterii. În structurile dispozitivelor de înaltă frecvență cum ar fi diodele cu capacitate variabilă, diodele cu avalanșă tip IMPATT și TRAPATT și tranzistoarele planare sînt

necesare obținerea de joncțiuni abrupte și de gradienți mari de dopare cu impurități. Într-adevăr reducerea temperaturii de la 1250°C, temperatura tipică de reacție a $SiCl_4$, la circa 850°C are un efect pronunțat reducînd lungimea de difuzie a impurităților dopante B, P, As și Sb. Pentru controlul impurităților care difuzează rapid și care reduc mult timpul de viață al purtătorilor cum ar fi Cu sînt necesare temperaturi sub 200°C.

Straturile crescute la temperaturi joase trebuie să conțină o densitate mică de defecte și să aibă proprietăți semiconductoare adecvate (mobilitatea și timpul de viață al purtătorilor); vitezele de creștere trebuie să fie destul de mari pentru a se profita de reducerea coeficienților de difuzie ai impurităților.

O metodă de a reduce temperatura de depunere a siliciului epitaxial constă în realizarea pirolizei silanului folosind drept gaz purtător heliul sau azotul în locul hidrogenului. În acest mod s-au obținut straturi epitaxiale la temperaturi de circa 800°C.

O altă metodă constă în efectuarea unei depuneri inițiale la temperatură ridicată (1 200°C), apoi depuneri la temperaturi joase (850°C), obținîndu-se straturi de bună calitate pe seama reducerii vitezei de depunere. S-a explicat fenomenul prin aceea că stratul depus în timpul creșterii la temperatură ridicată inhibă difuzia și acumularea contaminanților la suprafața aflată la temperatură scăzută.

Prin reducerea cu hidrogen a Si_2Cl_6 în prezența luminii UV s-au obținut straturi epitaxiale la 700°C.

Caracterizarea straturilor de siliciu epitaxial. Presupune în principal măsurarea grosimii, evaluarea structurii și evaluarea proprietăților electrice. (vezi § 5.2, § 7.1 și § 9.3.1.).

Aplicații. Straturile de siliciu homoepitaxial se utilizează la toate tipurile de dispozitive discrete și circuite integrate din domeniul frecvențelor joase cum ar fi: diode redresoare, tiristoare tranzistoare unijoncțiune, tranzistoare de comutație, tranzistoare cu efect de cîmp, circuite integrate bipolare, circuite integrate MOS etc. De asemenea, aplicațiile cuprind dispozitive din domeniul frecvențelor înalte ca de pildă diode (Gunn, Read, Impatt, varactor, pin, Schottky) și tranzistoare de microunde.

În domeniul optoelectronicii aplicațiile cele mai importante se referă la diverse tipuri de fotodiode, fototranzistori, celule solare.

11.2. Straturi subțiri heteroepitaxiale de siliciu

În ultimul timp a fost abordată cu mult interes creșterea straturilor epitaxiale pe substraturi străine (depunerea heteroepitaxială). Într-adevăr depunerile heteroepitaxiale pe substraturi izolatoare sau semiconductoare prezintă avantajul creșterii de monocristale mari de

Scanned with OKEN Scanner

semiconductoare scumpe pe substraturi ieftine ușor accesibile, asigură realizarea izolării electrice și compatibilității între dispozitivele active și pasive implicate în circuitele integrate, respectiv permit obținerea de heterojoncțiuni p—p sau n—n cu proprietăți noi [99—100].

Straturile subțiri de siliciu depuse pe substrate izolatoare sînt cele mai bine studiate datorită importanței practice deosebite. Depunerile se realizează pe substraturi de safir (α—Al_2O_3) sau de spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$). Datorită potrivirii mai bune din punct de vedere cristalografic cît și al dilatării termice depunerile de Si pe spinel prezintă o serie de avantaje: structură cristalină mai bună, mobilitate mai mare a purtătorilor și autodopare mai mică cu aluminiu. Totuși, lipsa unor substraturi monocristaline de spinel de compoziție adecvată și de calitate superioară limitează aplicabilitatea acestor depuneri.

Depunerile de siliciu heteroepitaxial pe substraturi de safir corodate anterior sau *in situ* se realizează în instalațiile utilizate la depunerea straturilor de siliciu homoepitaxial folosind metoda redurerii cu hidrogen a $SiCl_4$ (1 050—1 150°C) sau metoda descompunerii SiH_4 în mediu de H_2(1 000—1 050°C).

Prima metodă este mai puțin indicată deoarece are loc atacul substratului conform reacțiilor:

$$2Al_2O_3 + SiCl_4 \longrightarrow 4AlCl_3 + 3SiO_2 \qquad (11.6)$$

sau

$$Al_2O_3 + 2HCl + 2H_2 \longrightarrow 2AlCl + 3H_2O \qquad (11.7)$$

Utilizarea procesului de descompunere a silanului este preferată deoarece suprafața substratului nu este atacată iar depunerea are loc cu o viteză de nucleație mai rapidă și mai uniformă ceea ce conduce la scăderea numărului de defecte structurale din strat.

În timpul depunerii au loc următoarele reacții care conduc la contaminarea stratului:

$$2Si + Al_2O_3 = Al_2O + 2SiO \qquad (11.8)$$

$$2H_2 + Al_2O_3 = Al_2O + 2H_2O \qquad (11.9)$$

Oxidul Al_2O este volatil și poate conduce la autodoparea cu Al a stratului. Prezența acestei impurități de tip p limitează controlul rezistivității și degradează mobilitățile purtătorilor din strat prin precipitare ca Al—O și Al—Si—O în timpul oxidării termice.

Reducerea contaminării straturilor heteroepitaxiale de siliciu s-a realizat prin diverse metode: reducerea temperaturii de depunere folosind sistemul SiH_4—He; acoperirea spatelui substratului cu Si înainte de depunere; depunerea combinată. Metoda depunerilor combinate s-a utilizat în trei variante: depunerea inițială a unui strat prin piroliza

Scanned with OKEN Scanner

silanului urmată de o depunere ulterioară din $SiCl_4$—H_2; depunere inițială din SiH_4 cu viteză mare, urmată de depunere din SiH_4—HCl cu viteză scăzută și depunere inițială cu viteză mare (2—3 μm/min) urmată de o depunere ulterioară cu viteză mică (0,3 μm/min), ambele din SiH_4. Elaborarea metodelor de depunere combinate se bazează pe studiul efectului vitezei de creștere și temperaturii asupra proprietăților stratului care a arătat că utilizarea de temperaturi scăzute și de viteze de depunere mari permite suprimarea reacțiilor dintre strat și substrat, iar temperaturile relativ mari și vitezele scăzute favorizează obținerea unei cristalinități optime a straturilor.

Perfecțiunea structurală și proprietățile electrice ale straturilor de siliciu heteroepitaxial este influențată de următorii factori: gradul de nepotrivire dintre rețeaua stratului și substratului; existența reacțiilor chimice între strat și substrat; contaminarea stratului de către impuritățile substratului; tensiunea din strat cauzată de dilaterea termică diferită față de substrat. Deși siliciul cristalizează în sistemul cubic iar safirul în sistemul romboedric sînt posibile relații epitaxiale între orientările suprafeței safirului și depunerea de Si, de exemplu Si (111) pe safir (0001) sau Si (100) pe safir ($1\bar{1}02$) datorită ocupării de către atomii de Si a pozițiilor ionilor metalici. Acest aranjament asigură o legătură puternică a atomilor de Si cu atomii de oxigen înconjurători, atomii de siliciu interfaciali fiind aranjați totodată la distanțe optime pentru creșterea ulterioară a stratului de siliciu.

Studiul proprietăților cristaline (starea cristalină, densitatea defectelor cristaline în principal macle și dislocații de creștere, orientarea stratului, stratul intermediar) precum și a celor electrice (concentrația dopanților p sau n, mobilitatea purtătorilor, timpul de viață al purtătorilor, densitatea stărilor interfaciale) a condus la concluzia conform căreia calitatea stratului heteroepitaxial se degradează pe măsura apropierii de interfața siliciu-safir. Pentru grosimi ale straturilor ce depășesc 0,4 μm, mobilitatea purtătorilor se apropie de valoarea corespunzătoare siliciului masiv dar timpul de viață al purtătorilor rămîne comparativ scăzut.

Cerința unei perfecțiuni mai ridicate a stratului referitoare la timpii de viață ai purtătorilor minoritari împreună cu problema controlului formării joncțiunilor planare în straturile cu defecte (în care difuzia este anormală) îngreuiază aplicațiile siliciului heteroepitaxial la fabricarea dispozitivelor bipolare.

În consecință, straturile heteroepitaxiale de siliciu sînt adecvate pentru aplicații la dispozitivele MOS (mai ales circuite integrate) care pretind doar o mobilitate a purtătorilor apropiată de cea a semiconductorului masiv și stabilitatea proprietăților stratului în timpul și după fabricarea dispozitivelor.

Scanned with OKEN Scanner

11.3. Straturi subțiri epitaxiale de germaniu

Metodele de depunere chimică din vapori și de dopare utilizate în cazul siliciului, se aplică și la depunerile de straturi subțiri de germaniu. Depunerea germaniului epitaxial este ușurată de tendința mai scăzută de oxidare a Ge și de temperaturile mai scăzute necesare [27, 97].

Straturile subțiri homoepitaxiale de germaniu se obțin prin patru metode: reducerea halogenurilor ($GeCl_4$, $GeBr_4$), piroliza hidrurii (GeH_4), metoda transportului chimic și piroliza alchililor de Ge.

Prepararea straturilor epitaxiale dopate de Ge pe substraturi de Ge prin reducerea $GeCl_4$ cu H_2 este metoda cea mai utilizată. Reacția se desfășoară pe domeniul de temperatură 600—920°C avînd $E = 3$ kcal/mol. Folosind drept dopanți PH_3 diluată în H_2 și B_2H_6 diluat în H_2 s-au obținut straturi n și p cu concentrații de dopant de $10^{15}-10^{19}$ atomi/cm^3 respectiv $10^{15}-10^{20}$ atomi/cm^3.

Piroliza germaniului (GeH_4) pe domeniul 500—900°C conduce, de asemenea, la obținerea unor straturi de înaltă puritate.

Metoda transportului chimic folosește transportul Ge cu diverși agenți ca H_2O, HI, HCl, I_2 etc., în tub închis, în tub deschis sau folosind tehnica așezării apropiate a sursei de substrat. Utilizarea disproporționării între Ge și iodurile sale este deosebit de atractivă pentru depunere, deoarece se obțin depuneri epitaxiale la temperaturi de circa 400°C folosind sisteme deschise sau închise.

Piroliza unor compuși organometalici ai germaniului ca Ge $(CH_3)_4$ sau Ge $(C_2H_5)_4$ pe domeniul de temperatură 700—1 000°C ($E = 25...30$ kcal/mol) prezintă avantajul utilizării unor compuși necorozivi și neinflamabili, dar straturile epitaxiale sînt contaminate cu carbon.

Depunerile heteroepitaxiale de germaniu se prepară atît pe substraturi izolante (safir), cît și pe substraturi semiconductoare (GaAs, Si), folosind mai ales metoda descompunerii GeH_4.

Straturile subțiri de Ge se utilizează la realizarea tranzistorilor de înaltă frecvență, a diodelor tunel și varactor, precum și a fotodiodelor și celulelor solare.

11.4. Straturi subțiri epitaxiale de carbură de siliciu

Carbura de siliciu, SiC, a constituit subiectul a numeroase studii care căutau să valorifice neobișnuitele proprietăți semiconductoare, optice și chimice ale acesteia. Depinzînd de condițiile de creștere, monocristalele de SiC pot adopta o structură hexagonală (α — SiC), o structură cubică (β — SiC) sau o structură polimorfă (SiC tip 6H). SiC cubică este interesantă deoarece posedă o bandă interzisă mai mică și mobilități ale purtătorilor mai mari decît cea hexagonală, iar cea polimorfă este folosită la prepararea structurilor dispozitivelor [27, 98].

Depunerile de carbură de siliciu se realizează indirect prin angajarea substratului în reacție sau direct prin reacții independente de substrat.

Drept exemplu de reacții de depunere indirecte se pot da reducerea cu H_2 a $SiCl_4$ pe un substrat de grafit încălzit la 1925—2000°C sau descompunerea termică a CH_4 sau a altor hidrocarburi pe un substrat de Si sau SiO_2.

Depunerea directă (fig. 11.2) se realizează prin următoarele procese: reducerea cu hidrogen a amestecului de tetraclorură de siliciu și tetraclorură de carbon; piroliza amestecului silan-propan; reducerea cu hidrogen a amestecului dintre $SiCl_4$ ($SiHCl_3$) și o hidrocarbură (propan, hexan); prin piroliza unor compuși organici ai siliciului (triclormetilsilan, tetrametilsilan, dietilsilan etc.); prin transport chimic folosind H_2 drept agent de transport.

Scanned with OKEN Scanner

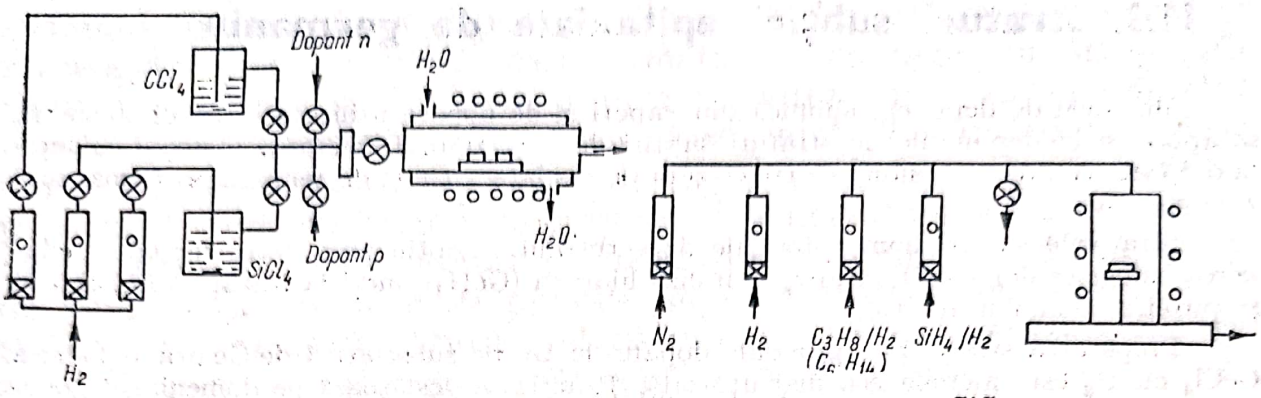


Fig. 11.2. Schema instalațiilor de depunere a SiC:

a — prin metoda reducerii termice din $SiCl_4$ și CCl_4 într-un reactor orizontal; *b* — din propan (hexan) și silan, într-un reactor vertical.

Reațiile chimice sînt următoarele:

$$SiCl_4 + 2H_2 + C \xrightarrow{1600\,^\circ C} SiC + 4HCl \qquad (11.10)$$

$$SiCl_4 + CCl_4 + 4H_2 \xrightarrow{1300\,^\circ C} SiC + 8HCl \qquad (11.11)$$

$$3SiH_4 + C_3H_8 \xrightarrow{1500\,^\circ C} 3SiC + 10H_2 \qquad (11.12)$$

$$3SiCl_4 + C_3H_8 + 2H_2 \xrightarrow{1400\,^\circ C} 3SiC + 12HCl \qquad (11.13)$$

$$SiR_{4-x}H_x \xrightarrow{700\,^\circ C} SiC + Si + C + H_2 \qquad (11.14)$$

Depunerile se realizează homoepitaxial pe substraturi de α—SiC și heteroepitaxial pe substraturi de Si, safir. Doparea se poate face cu AsH_3 sau PH_3 (tip *n*) și B_2H_6 (tip *p*) în sistemul $SiCl_4 - CCl_4 - H_2$; straturile de SiC obținute din $SiCl_4 - C_6H_{14} - H_2$ utilizate la fabricarea diodelor electro-luminiscente, s-au dopat tip *n* utilizînd N_2 (sau NH_3) și tip *p* utilizînd $Al(CH_3)_3$.

Straturile de SiC prezintă utilizări atît ca înveliș de protecție anticorozivă și antioxidantă a susceptorilor de carbon folosiți la încălzirea substraturilor de Si monocristalin în creșterea epitaxială sau în cuptoarele de oxidare, cît și ca semiconductor de bandă interzisă largă (E_i = 3eV) rezistent la temperaturi ridicate și la expunerea prelungită la radiații. SiC prezintă aplicații potențiale la realizarea catozilor reci, a joncțiunilor *p*—*n* emițătoare de lumină albastră, a redresoarelor de putere mare, a dispozitivelor MOS de înaltă frecvență etc.

11.5. Straturi subțiri epitaxiale de compuși semiconductori $A^{III}B^{V}$

Cu toată utilitatea Ge și în special Si pentru dispozitivele semiconductoare, acestea prezintă unele limitări ca de pildă: deoarece benzile energetice sînt directe și fixe avînd valorile E_i(Ge) = 0,68 eV și E_i(Si) = 1,1 eV nu se pot utiliza la fabricarea diodelor emițătoare de lumină nici chiar în domeniul IR; structura indirectă a benzilor de energie nu este adecvată pentru dispozitive cu transfer de electroni

(oscilatori Gunn); nu se poate realiza procesul de emisie stimulată a luminii (diode laser); deși Si este bun, din punct de vedere tehnologic drept convertor de energie solară, totuși datorită coeficientului de absorbție prea mic și benzii interzise prea mici, nu se poate asigura o eficiență optimă; atît Ge cît și Si permit realizarea ușoară de homojoncțiuni, dar nu sînt prea utile în heterojoncțiuni.

Compușii semiconductori, îndeosebi compușii $A^{III}B^{V}$ sînt utili în diverse aplicații particulare, înlocuind Si care deși este cel mai valoros semiconductor nu este universal, deoarece: permit realizarea de homo- și heterojoncțiuni; prezintă benzi interzise directe variind de la infraroșu (InSb) la galben-verde ($In_{1-x}Ga_x P$, $x \approx 0{,}73$), ceea ce face posibilă utilizarea acestor materiale la fabricarea laserilor și diodelor emițătoare de lumină; în sistemele de cristale mixte ($Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_{1-x}P_x$, $In_{1-x}Ga_xP$, $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$, $In_{1-x}Ga_x P_{1-z}As_z$ etc.) structura de bandă poate fi variată continuu de la banda interzisă directă la banda interzisă indirectă prin varierea compoziției cristalului; unii compuși cu structură directă de bandă (GaAs, InP) se pretează la obținerea oscilațiilor Gunn; datorită mobilității mari a purtătorilor ce o posedă unii compuși (GaAs), aceștia sînt utili pentru tranzistorii cu efect de cîmp de viteză mare.

Aliajele semiconductoare binare, ternare sau cuaternare prezintă numeroase dificultăți în procesul de sinteză, care pot fi totuși minimalizate dacă se folosesc metodele de creștere prin depunere chimică din vapori. Într-adevăr prin DCV acești compuși se prepară în formă de strat subțire cu anumite nivele și profile de dopare, la temperaturi de lucru relativ scăzute. DCV se aplică în mod deosebit la obținerea compușilor semiconductori $A^{III}B^{V}$ din cauza dificultăților ce apar datorită descompunerii acestora la evaporare termică în vid. DCV în varianta utilizării reactoarelor continue tubulare în locul variantei transportului chimic în tub închis, oferă flexibilitatea și controlul necesar preparării acestor materiale cu proprietăți destul de diferite și într-o varietate largă de forme geometrice. DCV, care utilizează substanțe gazoase drept surse de reactivi, oferă în plus, spre deosebire de metodele ce utilizează substanțe solide sau lichide, o serie de avantaje cum ar fi minimalizarea fluctuațiilor de compoziție adică obținerea unei omogenități cristaline superioare, asigurarea unei flexibilități înalte pentru controlul compoziției aliajelor sau a nivelurilor de impurități dopante, posibilitatea gradării treptate a compoziției pînă la cea a compusului terminal pentru a minimaliza deformările produse datorită nepotrivirii rețelelor, înlesnirea sintezei de structuri multistrat cu proprietăți prestabilite necesare anumitor dispozitive.

Scanned with OKEN Scanner

11.5.1. Straturi subțiri epitaxiale de arseniură de galiu

Diverse metode de depunere chimică din vapori a straturilor subțiri epitaxiale de GaAs (fig. 11.3) se împart în două grupe și anume: metode care folosesc o singură sursă de GaAs și metode în care vaporii conținînd Ga și As sînt generați din surse separate [101].

Metoda transportului chimic al sursei de GaAs. Această metodă utilizînd sisteme închise și deschise, a primit inițial cea mai mare atenție datorită simplității ei relative. S-au folosit diverși agenți de transport: I_2, Br_2, HCl gazos, H_2O vapori, HI și halogenuri metalice ($ZnCl_2$ etc.). Toate sistemele de transport necesită o zonă caldă a sursei și o zonă a substratului avînd temperaturi cu 50—100°C sub temperatura sursei, precum și asigurarea unei concentrații adecvate a gazelor de transport. De exemplu, în cazul transportului GaAs cu $ZnCl_2$ în sistemul din fig. 11.3, *b*, temperatura sursei este de 840°C, temperatura substratului de 800°C, iar temperatura agentului de transport ($ZnCl_2$) este de 400°C. S-a stabilit că transportul de GaAs cu ajutorul halogenurilor și al apei are loc pe baza următoarelor reacții:

$$4GaAs(s) + 2GaX_3(g) \rightleftharpoons 6GaX(g) + As_4(g) \quad (X = Cl,\ Br,\ I) \qquad (11.15)$$

respectiv

$$2GaAs(s) + H_2O(g) \underset{900\,°C}{\overset{1000\,°C}{\rightleftharpoons}} Ga_2O(g) + As_2(g) + H_2(g) \qquad (11.16)$$

În cazul transportului cu HCl, în regiunea sursei, GaAs policristalină este atacată de HCl la 850°C:

$$4GaAs + 4HCl \underset{750\,°C}{\overset{850\,°C}{\rightleftharpoons}} 4GaCl + As_4 + 2H_2 \qquad (11.17)$$

sar la temperaturile mai joase (750°C) din regiunea substratului, GaAs se depune prin reacție inversă sau prin reacția de disproporționare:

$$6GaCl + As_4 \longrightarrow 4GaAs + 2GaCl_3 \qquad (11.18)$$

Obținerea straturilor de GaAs dopate se realizează pornind de la surse de GaAs dopate cu Zn, In, Te. Metoda se folosește și în varianta apropierii substratului de sursă.

Metodele bazate pe generarea Ga și As din surse diferite. Se folosesc, de asemenea, sisteme închise și deschise. De exemplu depunerile de GaAs se pot realiza prin transportul cu H_2, $HCl + H_2$, $H_2 + I_2$ etc. a $Ga(GaCl_3)$ și $AsCl_3(As)$.

Depunerile din $GaCl_3$ și As au loc la 670°C pe baza reacției:

$$4GaCl_3 + As_4 + 6H_2 \longrightarrow 4GaAs + 12HCl \qquad (11.19)$$

Scanned with OKEN Scanner

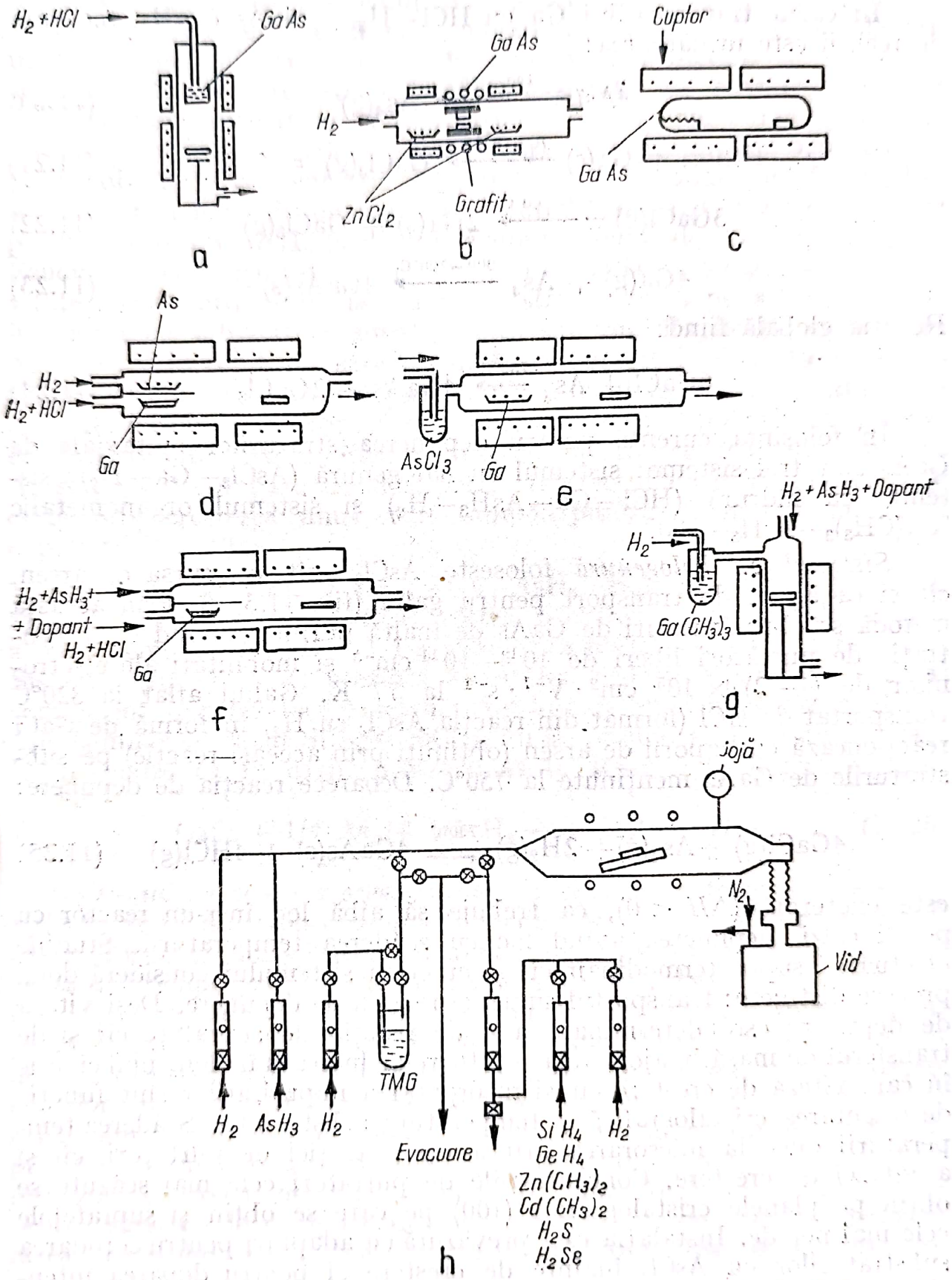


Fig. 11.3. Sisteme de depunere a straturilor subțiri epitaxiale de GaAs;

a — transport în tub deschis; *b* — transport în montaj cu substratul apropiat de sursă; *c* — transport în tub închis; *d* — sinteză din elemente; *e* — sinteză din Ga + $AsCl_3$; *f* — sinteză din Ga + AsH_3; *g* — sinteză din $Ga(CH_3)_3$ + AsH_3; *h* — sinteză din $Ga(CH_3)_3$ + AsH_3 la presiune redusă.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul transportului Ga cu $HCl—H_2$ și al As cu H_2, secvența de reacții este următoarea:

$$4As(s) \xrightarrow{400-450^\circ C} As_4(g) \qquad (11.20)$$

$$HCl(g) + Ga(s) \xrightarrow{700-800^\circ C} GaCl_3(g) + GaCl(g) \qquad (11.21)$$

$$3GaCl(g) \xrightarrow{600-700^\circ C} 2Ga(s) + GaCl_3(g) \qquad (11.22)$$

$$4Ga(g) + As_4 \xrightarrow{600-700^\circ C} 4GaAs(s) \qquad (11.23)$$

Reacția globală fiind:

$$6GaCl + As_4 \xrightarrow{750^\circ C} 4GaAs + 2GaCl_3 \qquad (11.24)$$

În folosința curentă pentru depunerea straturilor epitaxiale de GaAs sînt trei sisteme: sistemul cu halogenură ($AsCl_3—Ga—H_2$); sistemul cu hidrură ($HCl—Ga—AsH_3—H_2$) și sistemul organometalic [$Ga(CH_3)_3—AsH_3—H_2$].

Sistemul cu halogenură folosește $AsCl_3$ atît ca sursă de arsen, cît și ca agent de transport pentru galiu (fig. 11.3, *e*). Prin această metodă se obțin straturi de GaAs de înaltă puritate, avînd o concentrație de purtători liberi de $10^{13}—10^{14}$ cm^{-3} și mobilități ale electronilor de $(1—2) \times 10^5$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ la 77 K. Galiul aflat la 820°C transportat de HCl (format din reacția $AsCl_3$ cu H_2) în formă de GaCl reacționează cu vaporii de arsen (obținuți prin aceeași reacție) pe substraturile de GaAs menținute la 750°C. Deoarece reacția de depunere:

$$4GaCl(g) + As_4(g) + 2H_2(g) \xrightleftharpoons{750^\circ C} 4GaAs(s) + 4HCl(g) \qquad (11.25)$$

este exotermă ($\Delta H < 0$), ea trebuie să aibă loc într-un reactor cu pereți calzi, depunerea avînd loc cu scăderea temperaturii. Studiile efectuate asupra termodinamicii și cineticii sistemului consideră două procese distincte: transportul sursei și reacția de depunere. Deși viteza de depunere este determinată atît de reacția de suprafață cît și de transferul de masă, majoritatea reactoarelor lucrează în domeniul cinetic în care viteza de creștere cît și încorporarea impurităților sînt funcție de orientarea cristalografică și temperatura substratului. Scăderea temperaturii duce la micșorarea atît a concentrației de purtători, cît și a vitezei de creștere. Concentrațiile de purtători cele mai scăzute se obțin pe planele cristalografice (100) pe care se obțin și suprafețele cele mai netede. Instalația este prevăzută cu adaptări pentru corodarea substraturilor cu $AsCl_3$ înainte de creștere și pentru doparea intenționată. Doparea tip *n* se face cu H_2S sau adăugînd sursei un dopant (Sn). Pentru doparea tip *p* se utilizează vapori de Zn, straturile semiizolante ($\rho = 10$ ohm. cm) se pot crește folosind doparea cu clorură

de cromil (CrO_2Cl_2). Sistemul $AsCl_3$—Ga—H_2 prezintă două efecte cunoscute drept efectul fracției molare de $AsCl_3$ și efectul coborîrii interfeței (efectul stratului *i*). Efectul fracției molare se referă la corelația strînsă care există între concentrația de purtători de fond din sistemul nedopat și concentrația de $AsCl_3$ din curentul de gaz. Variind fracția molară a $AsCl_3$ prin creșterea temperaturii se poate obține o concentrație de purtători *n* în domeniul 5×10^{12} — — 2×10^{16} cm^{-3}. Fenomenul se datorește dopării reziduale cu Si provenit din atacul H_2 (sau HCl) asupra tubului de reacție din cuarț. Fenomenul coborîrii interfeței constă în apariția unei regiuni de rezistivitate mare (intrinseci) la interfața straturilor *n* pe substraturi n^+, îndeosebi pe substraturi dopate cu Si sau Sn. Explicația se bazează pe aceea că în condițiile sărăcirii în As a suprafeței substratului, impuritățile amfotere ca Si tind să umple vacanțele de As în stratul în creștere, formînd acceptori și schimbînd materialul tip *n* într-un material de rezistivitate înaltă. Efectul fracției molare se înlătură folosind Ar sau N_2 drept gaze de transport, iar efectul coborîrii interfeței se evită prin creșterea unui strat tampon puternic dopat la începutul depunerii [95, 102].

Sistemul cu hidrură (HCl—Ga—AsH_3—H_2) este bazat pe utilizarea hidrurii de arsen (arsina) pentru introducerea elementului grupei a V-a, elementul grupei a III-a fiind transportat cu HCl gazos [103]. Sistemul (fig. 11.3, *f*) prezintă avantajul reglării separate a fiecărui component, dar deoarece gazele nu sînt atît de bine purificate ca lichidele (similar cu cazul SiH_4 și $SiCl_4$), nu se produc straturi de puritate foarte înalte ca în cazul utilizării $AsCl_3$. Reacția de depunere este:

$$GaCl + 1/4\ As_4 + 1/2\ H_2 \longrightarrow GaAs + HCl \qquad (11.26)$$

Sistemul cu compus organometalic utilizează toate substanțele inițiale în stare de vapori, anume un compus alchilmetalic ca trimetilgaliu (TMG) și AsH_3 [104]. Doparea straturilor tip *n* sau *p* se realizează de exemplu cu H_2S sau dietilzinc, respectiv. Avantajele sistemului (fig. 11.3, *g*) sînt următoarele: existența unei singure zone de temperatură înaltă, temperatura scăzută a substratului, eliminarea autodopării (deoarece nu există halogenuri), suprimarea încorporării impurităților din pereții reactorului (deoarece aceștia pot fi reci). Dezavantajele sînt: posibilitatea limitată de obținere a unor reactivi de înaltă puritate, manipularea dificilă a compușilor organometalici care sînt piroforici și toxici, necesitatea asigurării unui reglaj atent al temperaturii surselor de compuși alchilici care sînt lichide volatile, desfășurarea procesului de creștere departe de echilibru. Reacția de depunere este următoarea:

$$Ga(CH_3)_3 + AsH_3 \xrightarrow{700°C} GaAs + 3CH_4 \qquad (11.27)$$

Scanned with OKEN Scanner

S-a constatat că tipul de conducție al straturilor se schimbă de la *n* la *p* cu creșterea raportului Ga : As în faza de vapori, acest efect fiind atribuit împărțirii impurităților amfotere C și Si între porțiunile vacante ale rețelelor Ga și As. Utilizarea altor surse de compuși organometalici (dietilclorura de galiu sau trietilgaliu) conduce la obținerea unor straturi de puritate mai mare cu o concentrație de electroni de 7×10^{13} cm^{-3} și o mobilitate la 77 K de 120 000 cm^2 $V^{-1}s^{-1}$ comparabile cu rezultatele din sistemul cu halogenură. Depunerile în sistemul organometalic, efectuate la presiune de hidrogen scăzută [105] cu o viteză optimă de 0,1 μm/min la $T = 520 - 750°C$ și $P = 25 - 600$ torr, prezintă o serie de avantaje și anume: calitate cristalină excelentă; profilele de impurități substrat-strat și strat-strat sînt mai abrupte decît cele obținute la presiune atmosferică; se elimină autodoparea, ceea ce permite utilizarea de substraturi de GaAs dopat cu Te de rezistivitate foarte scăzută (fig. 11.3, *h*).

Studiul mecanismului depunerilor de GaAs a condus la următoarele rezultate principale: viteza de depunere a GaAs crește cu temperatura substratului ($E = 40 - 49$ kcal/mol) pînă se atinge un maxim, după care la creșterea în continuare a temperaturii se ajunge la corodarea substratului; la temperaturi joase există o dependență strînsă de orientarea substratului, procesul este determinat cinetic, viteza fiind independentă de debitul total, iar la temperaturi înalte viteza scade cu creșterea temperaturii în modul prevăzut de termodinamică; vitezele de depunere pe cele două suprafețe (111) ale substratului de GaAs care diferă prin compoziția chimică, una constînd predominant din atomi de As, iar cealaltă din atomi de Ga, pot fi modificate prin varierea concentrației vaporilor și a stoichiometriei (raportul Ga : As); reacțiile sursei nu influențează mult cinetica creșterii

Grosimea straturilor homoepitaxiale de GaAs se poate determina prin următoarele metode: prin acoperirea parțială a substratului cu un strat de SiO_2, care este corodat după creșterea GaAs, iar grosimea stratului epitaxial se determină cu metoda profilometrului; prin colorarea unui plan de clivare cu o soluție de colorare $HF : H_2O_2 : H_2O$ (1 : 1 : 10), grosimea stratului colorat determinîndu-se cu un microscop; determinarea grosimii din profilul purtătorilor obținut prin măsurători C—V pe diodele cu barieră Schottky formate pe stratul crescut.

Rezistivitatea, concentrația și mobilitatea purtătorilor din straturile epitaxiale nedopate, dopate tip *p* (cu Zn) sau dopate tip *n* (Si, Ge, S, Se, Te) se măsară prin metoda celor patru sonde și prin metoda van der Pauw.

Depunerile heteroepitaxiale de GaAs se realizează prin diferite metode (metoda disproporționării în tub deschis, metoda hidrurii, metoda compușilor organometalici) pe substraturi izolante sau semiconductoare.

Scanned with OKEN Scanner

Depunerile pe izolatori (safir, spinel) s-au realizat de obicei cu sistemul organometalic, deoarece halogenurile volatile ale Ga care apar în alte metode ar provoca reacții secundare cu substratul. Depunerile pe spinel prezintă proprietăți electrice inferioare care depind de orientarea substratului și puritatea sursei, straturi netede și cu o cristalinitate bună obținîndu-se doar într-un domeniu limitat de temperatură.

Depunerile pe semiconductori sînt interesante pentru realizarea heterojoncțiunilor. În acest caz trebuie asigurată atît o perfecțiune a stratului care depinde de starea suprafeței substratului, de nepotrivirea între cele două rețele și de coeficienții de dilatare termică, cît și a interfeței care depinde de efectele de autodopare și de interdifuzie, ultima fiind suprimată folosind temperaturi de depunere relativ scăzute și viteze mari de creștere. Alegînd combinații de semiconductoare izostructurale (de exemplu GaAs și GaP) se obține o perfecțiune structurală bună, dar are loc redistribuția dopanților între strat și substrat. Din contră în cazul combinațiilor strat-substrat care nu sînt reciproc miscibile (GaAs și Ge) sacrificînd avantajele perfecțiunii structurale, se atinge o joncțiune electrică abruptă. Depunerile de GaAs pe Ge s-au realizat în special în sistemele de transport GaAs + H_2, GaAs + HCl, (Ga + + HCl) + As_4 + H_2, precum și în sistemul cu halogenură.

Straturi epitaxiale de GaAs se utilizează pe scară largă la fabricarea de dispozitive optoelectronice (diode electroluminiscente de infraroșu, fotoconductori, fotodiode, fotocatozi, celule solare), dispozitive de microunde (diode varactor, diode cu barieră Schottky, diode Gunn, diode Impatt, tranzistoare cu efect de cîmp metal-semiconductor, diode tunel), dispozitive semiconductoare (diode și tranzistoare de temperatură înaltă), diode Shockley, heterojoncțiuni, circuite integrate digitale, dispozitive cuplate prin sarcină, precum și la alte tipuri de dispozitive (traductori ultrasonici).

11.5.2. Alți compuși semiconductori binari $A^{III}B^{V}$

Depunerea homo — și heteroepitaxială a compușilor semiconductori binari, ternari și cuaternari se realizează cu ajutorul a două sisteme principale: sistemul cu hidrură, [106], și sistemul cu compuși organometalici [107].

În sistemul de depunere cu hidrură (fig. 11.4) elementele grupei a III-a sînt transportate în reactor sub formă de cloruri formate prin reacțiile HCl cu elementele corespunzătoare, elementele grupei a V-a sînt introduse sub formă de hidruri, doparea tip n se face de exemplu cu H_2Se gazos, iar doparea tip p cu vapori de Zn. Compoziția și proprietățile electrice ale depunerilor sînt determinate de constituția vaporilor. Studiul chimiei creșterii cristaline de fază de vapori s-a efectuat folosind un spectrometru de masă cu timp de zbor care analizează probele extrase din faza gazoasă cu ajutorul unei capilare de cuarț.

Transportul metalelor grupei a III-a are loc pe baza următoarelor reacții (T_{Ga} = = 760°C, T_{In} = 820°C);

$$x\ M(l) + HCl(g) \longrightarrow x\ MCl(g) + (1 - x)\ HCl(g) + \frac{x}{2} H_2(g) \qquad (11.28)$$

unde M = Ga sau In și x este fracția molară a HCl ce participă în reacție.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul hidrurilor de arsen și fosfor (AsH_3 și PH_3) care se descompun la temperaturile înalte folosite, reacțiile de depunere corespunzătoare compușilor Ga și In sînt:

$$GaCl(g) + \frac{1}{z} M_z(g) + 1/2H_2(g) \longrightarrow GaM(s) + HCl(g) \qquad (11.29)$$

$$InCl(g) + \frac{1}{z} M_z(g) + 1/2H_2(g) \longrightarrow InM(s) + HCl(g) \qquad (11.30)$$

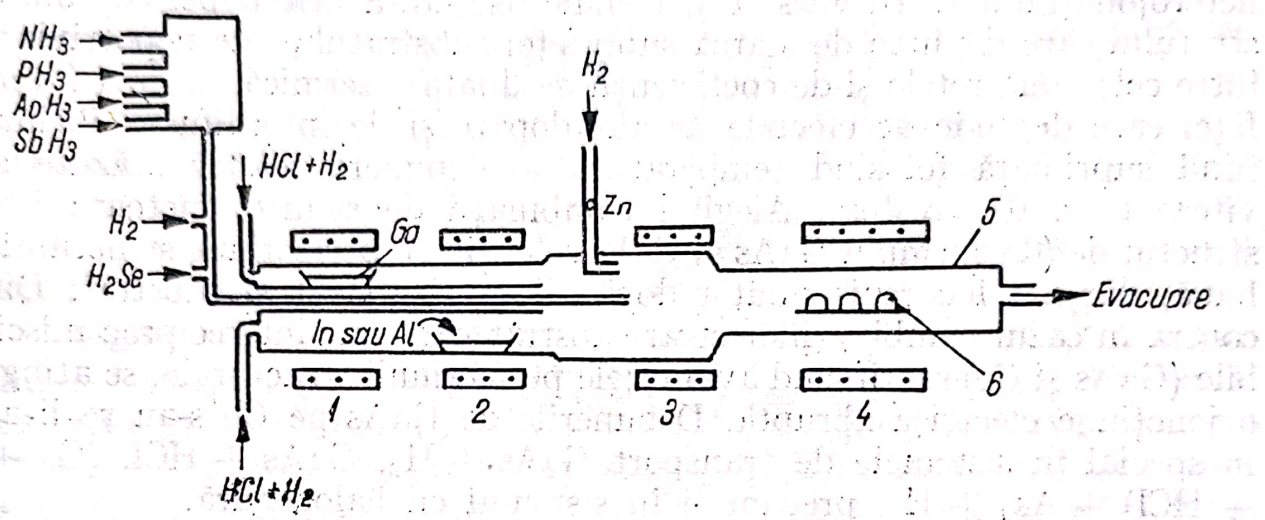


Fig. 11.4. Schema instalației de depunere a compușilor binari și aliajelor ternare $A^{III}B^{V}$:
1 — zona de încălzire Ga; *2* — zona de încălzire In (Al); *3* — zona de amestecare; *4* — zona de depunere; *5* — reactor cuarț; *6* — substraturi.

unde M = As sau P și z = numărul de atomi M în molecula reactantă (de obicei 2 sau 4).

În cazul depunerii nitrurii de Ga reacția este:

$$GaCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow GaN(s) + HCl(g) + H_2(g) \qquad (11.31)$$

Instalația a fost folosită la depunerea compușilor binari (GaN, GaP, GaAs, GaSb, InAs, InP, AlN, AlP, AlAs), a compușilor ternari ($GaAs_{1-x}P_x$, $InAs_{1-x}P_x$, $GaAs_{1-x}Sb_x$, $Ga_{1-x}In_xAs$, $Ga_{1-x}In_xP_x$, $Ga_{1-x}Al_xAs$) și a compușilor cuaternari ($In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$).

Procesul de depunere în sistemul organometalic prezintă avantajele următoare: realizarea pirolizei în absența halogenurilor necesită o singură zonă de temperatură și compatibilitate cu majoritatea sistemelor epitaxiale industriale folosite pentru semiconductorii elementari. Instalația (fig. 11.5) constă dintr-un reacor vertical încălzit ce conține un piedestal de grafit acoperit cu SiC care poate fi încălzit inductiv și rotit, barbotoare din oțel inoxidabil pentru sursele lichide și debitmetre pentru măsurarea cantității de gaze folosite. Prin această metodă s-au depus AlN, AlAs, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs, $GaAs_{1-x}P_x$, $GaAs_{1-x}Sb_x$, $Ga_{1-x}Al_xAs$, $Ga_{1-x}In_xAs$ etc., utilizînd TMA, TMG și TEI drept surse lichide, NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 (sau TMSb) drept surse gazcase. Depunerile s-au efectuat atît pe substraturi semiconductoare (GaAs, GaP, InP, InSs etc.) cît și pe substrate izolante (Al_2O_3, Mg Al_2O_4, α — SiC, BeO, ThO_2).

Nitrura de galiu (GaN, semiconductor direct E_i = 3,5 eV) s-a preparat în sistemele Ga — HCl — NH_3, Ga $(CH_3)_3$ — NH_3, precum și prin descompunerea unor complecși ca $GaBr_3 \cdot 4NH_3$ sau Ga $(C_2H_5)_3 \cdot NH_3$ (trietilgaliu monocamină) pe substraturi de safir. Cristalele nedopate au o concentrație de purtători tip n ($\sim 1 \times 10^{18}$ e/cm^3) care se datorează vacanțelor de azot. Dopajul cu Zn (sau Mg) în timpul creșterii produce

un material de rezistivitate mare. Structurile realizate din straturi de GaN dopat cu Zn (sau Mg) depuse peste GaN nedopat tip n crescut pe safir, dau o luminiscență verde, albastră sau violetă depinzînd de nivelul de dopare. [108]

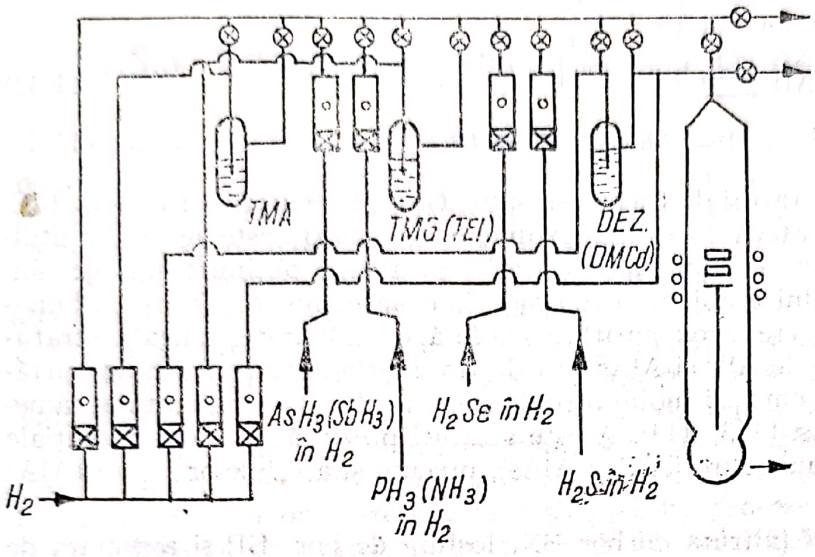


Fig. 11.5. Reprezentare schematică a instalației de depunere a compușilor semiconductori binari și ternari $A^{III}B^{V}$ într-un reactor vertical încălzit inductiv. Se utilizează TMA, TMG sau TEI drept surse lichide de elemente trivalente, PH_3, AsH_3, SbH_3 (sau TMSb), sau NH_3 drept surse de elemente pentavalente și DEZ, DM Cd, H_2S sau H_2Se drept dopanți.

Fosfura de galiu (GaP, semiconductor indirect, $E_i = 2{,}4$ eV) se depune epitaxial pe substraturi de GaAs, safir, spinel, Si, GaP în sistemul cu hidrură (Ga — HCl — PH_3— — H_2) sau în sistemul organometalic [$Ga(CH_3)_3 \cdot PH_3$] sau în sistemul Ga—PCl_3—H_2 la temperaturi de 800—850°C. Stratul nedopat este de tip *n* avînd o concentrație de purtători $< 5 \times 10^{15}$ cm^{-3}, dar poate fi dopat cu impurități donoare sau acceptoare utilizînd Zn, $Zn(C_2H_5)_2$, Cd, $Te(C_2H_5)_2$, NH_3 drept dopanți pentru a crește concentrația de purtători în domeniul $10^{18} - 10^{20}$ cm^{-3}. Straturile de GaP dopate se utilizează la fabricarea diodelor electroluminiscente cu emisie roșie, galbenă și verde, precum și ca emitori de electroni [109—111].

Stibiura de galiu (GaSb), semiconductor direct) s-a depus pe substraturi de GaAs utilizînd temperaturi mai coborîte datorită punctului de topire scăzut al compusului. Straturile nedopate crescute în sistemul Ga—HCl—SbH_3—H_2 sînt de tip *p* (10^{16} cm^{-3}). Compusul se utilizează la realizarea unor tipuri de laseri cu injecție.

Compușii indiului (InP, InAs, InSb) sînt semiconductori direcți avînd $E_i = 1{,}41$ eV, $E_i = 0{,}43$ eV și $E_i = 0{,}23$ eV, respectiv. Depunerile se realizează în sistemele cu hidrură pe substraturi de InP, InAs sau GaAs. Concentrațiile de purtători (electroni) în straturile nedopate sînt de ordinul $10^{15} \times 10^{16}$ cm^{-3}, iar doparea cu impurități tip *n* sau *p* permite obținerea unor concentrații de purtători de $\sim 10^{19}$ cm^{-3}, menținînd totodată calitatea bună a cristalelor. Depunerile în sistemul cu compuși organometalici se realizează cu ajutorul trietilindiului (TEI) și PH_3, AsH_3, SbH_3. Depunerile epitaxiale de InP se pot realiza (la 650°C) și din sistemul In — PCl_3—H_2, iar cele de InAs din In — $AsCl_3$—H_2 într-un cuptor cu două zone. Compușii indiului prezintă aplicații la dispozitivele Gunn (InP), la laseri (InP, InAs, InSb), fotodetectori (InSb) și celule solare (InP).

Compușii aluminiului (AlN, AlP, AlAs și AlSb) sînt compuși cu tranziții indirecte cu benzi interzise respectiv de $E_i = 4$ eV, $E_i = 2{,}4$ eV, $E_i = 2{,}16$ eV și $E_i = 1{,}72$ eV.

Nitrura de aluminiu prezintă proprietăți diferite de ceilalți compuși. Astfel posedă o structură hexagonală (wurtzit) spre deosebire de structura cubică a AlP, AlAs și AlSb (sfalerit), are o bandă interzisă mult mai mare și o stabilitate chimică crescută, proprietățile electrice sînt acelea ale unui izolator ($\rho = 10^{12}$ ohm · cm). AlN se depune: prin metoda transportului chimic din N_2 și $AlCl_3$ în prezența unei descărcări luminiscente; prin reacția de amonoliză a $AlCl_3$; prin reacția dintre trimetilaluminiu și amoniac, pe substraturi de AlN, SiC, Si etc. încălzite la 1150—1250°C. Straturile subțiri de AlN

sînt utile ca material piezoelectric pentru dispozitivele cu unde acustice de suprafață și ca material dielectric pentru dispozitivele semiconductoare pe bază de siliciu [112].

Fosfura, arseniura și stibiura de aluminiu se obțin în sistemul cu hidrură, în sistem metalorganic sau într-un sistem de transport a Al în prezența vaporilor de P sau As cu iod sau $AlCl_3$ pe baza următoarelor reacții:

$$3AlI \rightleftharpoons 2Al + AlI_3 \quad \text{respectiv} \tag{11.32}$$

$$2Al + AlCl_3 \rightleftharpoons 3AlCl \tag{11.33}$$

Depunerile se efectuează pe substraturi de GaAs, Si, safir, GaP., la temperaturi de 1250°C. Deoarece clorurile de aluminiu atacă tubul de depunere din cuarț, este necesară utilizarea unei căptușeli de protecție de alumină sau grafit. Straturile obținute sînt de obicei instabile în condițiile mediului ambiant, reacționînd cu aerul umed. Totuși îmbunătățirea perfecțiunii cristaline și creșterea purității conferă o stabilitate ridicată straturilor depuse. Straturile nedopate de AlP și AlAs sînt de tip *n* avînd concentrații de purtători de 10^{18} cm^{-3} respectiv 10^{17} cm^{-3} și mobilități ale purtătorilor de temperatura camerei de 80 cm^2/V s și 280 $cm^2/V.s$. [113, 114]. Aceste straturi prezintă aplicații potențiale la realizarea diodelor electroluminiscenre (AlP și AlAs), precum și a celulelor solare (AlAs și AlSb).

Compușii binari ai borului (nitrura de bor BN, fosfura de bor, BP și arseniura de bor, BAs) prezintă interes datorită proprietăților lor refractare, benzilor interzise mari (E_i(BN) = 1 eV, E_i(BP) = 2 eV, E_i(BAs) = 1,45 eV) și aplicațiilor potențiale în diverse dispozitive de temperatură înaltă.

BN se obține prin reacțiile:

$$BCl_3(g) + NH_3(g) \xrightarrow{800°C} BN(s) + 3HCl(g) \tag{11.34}$$

$$B_2H_6 + 2\,NH_3 \xrightarrow{600°C} 2BN + 6H_2 \tag{11.35}$$

Straturile subțiri obținute în formă hexagonală, polimorfă sau vitroasă nu prezintă proptietăți semiconductoare. Din contră BN este un izolator excelent, inert din punc-de vedere chimic, care prezintă pierderi dielectrice foarte scăzute la frecvențe pe domeniul curent continuu — microunde chiar la temperaturi ridicate, iar coeficientul de temperatură al constantei dielectrice ($\varepsilon = 3,7$) este extrem de mic. Nitrura de bor servește drept material dielectric, drept sursă de difuzie a borului în siliciu, precum și la fabricarea varistorilor [115].

BP se poate obține prin următoarele reacții:

$$BCl_3 + PH_3 \xrightarrow{1000°C} BP + 3HCl \tag{11.36}$$

$$B_2H_6 + 2PH_3 \xrightarrow{950°C} 2BP + 6H_2 \tag{11.37}$$

$$BBr_3 + PCl_3 + 6H_2 \xrightarrow{1\,050°C} BP + 3HCl + 3HBr \tag{11.38}$$

precum și prin transportul cu I_2 a unei surse de BP masive într-un sistem închis:

$$2BP + BI_3 \underset{900°C}{\overset{1100°C}{\rightleftharpoons}} 3BI + P_2 \tag{11.39}$$

Straturile de fosfură de bor [116] se depun heteroepitaxial din sistemul $B_2H_6 - PH_3 - H_2$ pe substraturi de siliciu sau SiC încălzite la 950—1050°C. Prin variația temperaturii și debitelor de gaze se obțin atît straturi tip *n* cît și straturi tip *p*, concentrația de purtători fiind de 10^{18}—10^{21} cm^{-3}. BP este cel mai dur material semiconductor, valoarea microdurității Vickers fiind de 4 700 kg/mm^2. BP prezintă interes pentru aplicațiile potențiale în optoelectronică.

Scanned with OKEN Scanner

Arseniura de bor se depune heteroepitaxial prin reacția BCl_3, cu AsH_3 prin transportul BAs cu I_2 sau din sistemul $B_2H_6 - AsH_3 - H_2$ (800—850°C) pe substraturi de Si, SiC, NaF. [117].

11.5.3. Compuși semiconductori ternari și cuaternari

Compușii ternari și cuaternari ai elementelor $A^{III}B^{V}$ se pot crește epitaxial cu ușurință prin procesul depunerii chimice din vapori, obținîndu-se o mare varietate de straturi subțiri utile care diferă în ceea ce privește proprietățile lor optice și electrice. Depunerile se realizează uzual pe substraturi de GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb, Ge, Si, safir, spinel prin metodele cu hidruri sau cu compuși organometalici. În sinteza aliajelor ternare constînd din combinații de GaAs, GaP, GaSb, InSb, InAs, InP, AlAs, AlP și AlSb prezintă importanță diferențele dintre parametrii reticulari, dintre punctele de topire și coeficienții de dilatare termică ale celor două combinații binare extreme. Valorile energiei benzii interzise, constantei de rețea, coeficientului de dilatere termică ale compusului ternar variază cu compoziția între valorile extreme. Prezintă o importantă practică deosebită pentru realizarea diodelor electroluminiscente și a diodelor laser, sintetizarea de materiale care să prezinte procese radiative. Acestea se obțin atît din combinarea de materiale cu tranziții directe (GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP), cît mai ales din combinarea unui compus binar direct cu altul indirect (GaP, AlAs. AlP, AlSb). În unele cazuri ($Ga_{1-x}Al_xP$ etc.) sînt utile și materialele obținute din combinarea compușilor indirecți.

Aliajul $GaAs_{1-x}P_x$ (fosfoarseniura de galiu) acoperă valori ale benzii interzise în domeniul 1,4—2,2 eV la temperatura camerei, prin urmare implică tranziții optice ce se extind de la infraroșu apropiat pînă în mijîocul spectrului vizibil. Tranzițiile sînt directe pentru $x < 0{,}49$ și indirecte pentru $x > 0{,}49$. Reactoarele verticale utilizate pentru prepararea industrială a straturilor de $GaAs_{1-x}P_x$ din sistemul $Ga—HCl—PH_3—AsH_3—H_2$— dopant (NH_3) sînt prezentate în fig. 11.6, *a—b*. Reacția globală de formare a straturilor heteroepitaxiale depuse de obicei pe GaAs sau GaP este:

$$GaCl + \frac{1-x}{4}As_4 + \frac{x}{4}P_4 + \frac{1}{2}H_2 \rightleftarrows GaAs_{1-x}P_x + HCl \qquad (11.40)$$

GaCl, As_4 și P_4 s-au format respectiv prin reacția HCl gazos cu Ga lichid, prin descompunerea arseniurei și fosfinei:

$$2HCl + 2Ga \rightleftarrows 2GaCl + H_2 \qquad (11.41)$$

$$4AsH_3 \rightleftarrows As_4 + 6H_2 \qquad (11.42)$$

$$4PH_3 \rightleftarrows P_4 + 6H_2 \qquad (11.43)$$

Reactoarele conțin o zonă de generare a GaCl (850—900°C), o zonă de amestecare a reactanților (880—930°C) și o zonă de depunere (780—830°C). Straturile nedopate sînt de tip n (-5×10^{15}), se pot obține și straturi dopate tip n (10^{18} cm^{-3}) sau tip p (10^{19} cm^{-3}). Se utilizează de obicei dopanți din grupa a VI, ca S, Se sau Te obținuți din amestecuri diluate în hidrogen de H_2S, H_2Se și $(C_2H_5)_2$ Te respectiv, dopantul izoelectronic N obținut din NH_3, precum și dopantul tip p $(C_2H_5)_2$ Zn, care servește la obținerea joncțiunilor $p—n$. În aceleași reactoare se obțin și straturile epitaxiale de GaAs și GaP.

Depunerile de $GaAs_{1-x}P_x$ se utilizează la fabricarea diodelor electroluminiscente, a laserilor, a dispozitivelor de microunde etc.

Aliajul $Ga_{1-x}Al_xAs$ (arseniura de galiu și aluminiu) este stabil pentru $x < 0{,}6$, deoarece AlAs este higroscopică. Granița între banda interzisă directă și cea indirectă se află la compoziția $x \approx 0{,}27$. Straturile subțiri heteroepitaxiale de $Ga_{1-x}Al_xAs$ pe substraturi de GaAs se obțin în special prin metoda depunerii chimice din vapori de com-

Arseniura de bor se depune heteroepitaxial prin reacția BCl_3, cu AsH_3 prin transportul BAs cu I_2 sau din sistemul $B_2H_6 - AsH_3 - H_2$ (800—850°C) pe substraturi de Si, SiC, NaF. [117].

11.5.3. Compuși semiconductori ternari și cuaternari

Compușii ternari și cuaternari ai elementelor $A^{III}B^{V}$ se pot crește epitaxial cu ușurință prin procesul depunerii chimice din vapori, obținîndu-se o mare varietate de straturi subțiri utile care diferă în ceea ce privește proprietățile lor optice și electrice. Depunerile se realizează uzual pe substraturi de GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb, Ge, Si, safir, spinel prin metodele cu hidruri sau cu compuși organometalici. În sinteza aliajelor ternare constînd din combinații de GaAs, GaP, GaSb, InSb, InAs, InP, AlAs, AlP și AlSb prezintă importanță diferențele dintre parametrii reticulari, dintre punctele de topire și coeficienții de dilatare termică ale celor două combinații binare extreme. Valorile energiei benzii interzise, constantei de rețea, coeficientului de dilatere termică ale compusului ternar variază cu compoziția între valorile extreme. Prezintă o importantă practică deosebită pentru realizarea diodelor electroluminiscente și a diodelor laser, sintetizarea de materiale care să prezinte procese radiative. Acestea se obțin atît din combinarea de materiale cu tranziții directe (GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP), cît mai ales din combinarea unui compus binar direct cu altul indirect (GaP, AlAs. AlP, AlSb). În unele cazuri ($Ga_{1-x}Al_xP$ etc.) sînt utile și materialele obținute din combinarea compușilor indirecți.

Aliajul $GaAs_{1-x}P_x$ (fosfoarseniura de galiu) acoperă valori ale benzii interzise în domeniul 1,4—2,2 eV la temperatura camerei, prin urmare implică tranziții optice ce se extind de la infraroșu apropiat pînă în mijiocul spectrului vizibil. Tranzițiile sînt directe pentru $x < 0{,}49$ și indirecte pentru $x > 0{,}49$. Reactoarele verticale utilizate pentru prepararea industrială a straturilor de $GaAs_{1-x}P_x$ din sistemul $Ga—HCl—PH_3—AsH_3—H_2$— dopant (NH_3) sînt prezentate în fig. 11.6, *a—b*. Reacția globală de formare a straturilor heteroepitaxiale depuse de obicei pe GaAs sau GaP este:

$$GaCl + \frac{1-x}{4}\,As_4 + \frac{x}{4}\,P_4 + \frac{1}{2}\,H_2 \rightleftarrows GaAs_{1-x}P_x + HCl \qquad (11.40)$$

GaCl, As_4 și P_4 s-au format respectiv prin reacția HCl gazos cu Ga lichid, prin descompunerea arseniurei și fosfinei:

$$2HCl + 2Ga \rightleftarrows 2GaCl + H_2 \qquad (11.41)$$

$$4AsH_3 \rightleftarrows As_4 + 6H_2 \qquad (11.42)$$

$$4PH_3 \rightleftarrows P_4 + 6H_2 \qquad (11.43)$$

Reactoarele conțin o zonă de generare a GaCl (850—900°C), o zonă de amestecare a reactanților (880—930°C) și o zonă de depunere (780—830°C). Straturile nedopate sînt de tip n (-5×10^{15}), se pot obține și straturi dopate tip n (10^{18} cm^{-3}) sau tip p (10^{19} cm^{-3}). Se utilizează de obicei dopanți din grupa a VI, ca S, Se sau Te obținuți din amestecuri diluate în hidrogen de H_2S, H_2Se și $(C_2H_5)_2$ Te respectiv, dopantul izoelectronic N obținut din NH_3, precum și dopantul tip p $(C_2H_5)_2$ Zn, care servește la obținerea joncțiunilor $p—n$. În aceleași reactoare se obțin și straturile epitaxiale de GaAs și GaP.

Depunerile de $GaAs_{1-x}P_x$ se utilizează la fabricarea diodelor electroluminiscente, a laserilor, a dispozitivelor de microunde etc.

Aliajul $Ga_{1-x}Al_xAs$ (arseniura de galiu și aluminiu) este stabil pentru $x < 0{,}6$, deoarece AlAs este higroscopică. Granița între banda interzisă directă și cea indirectă se află la compoziția $x \approx 0{,}27$. Straturile subțiri heteroepitaxiale de $Ga_{1-x}Al_xAs$ pe substraturi de GaAs se obțin în special prin metoda depunerii chimice din vapori de com-

puși organometalici, utilizînd sistemul TMGa—TMAl—AsH_3 — Dopant (H_2Se; DEZn)—H_2 (fig. 11.6, *c*) Straturile de $Ga_{1-x}Al_xAs$ se aplică la fabricarea diodelor laser, diodelor electroluminiscente și a celulelor solare [119].

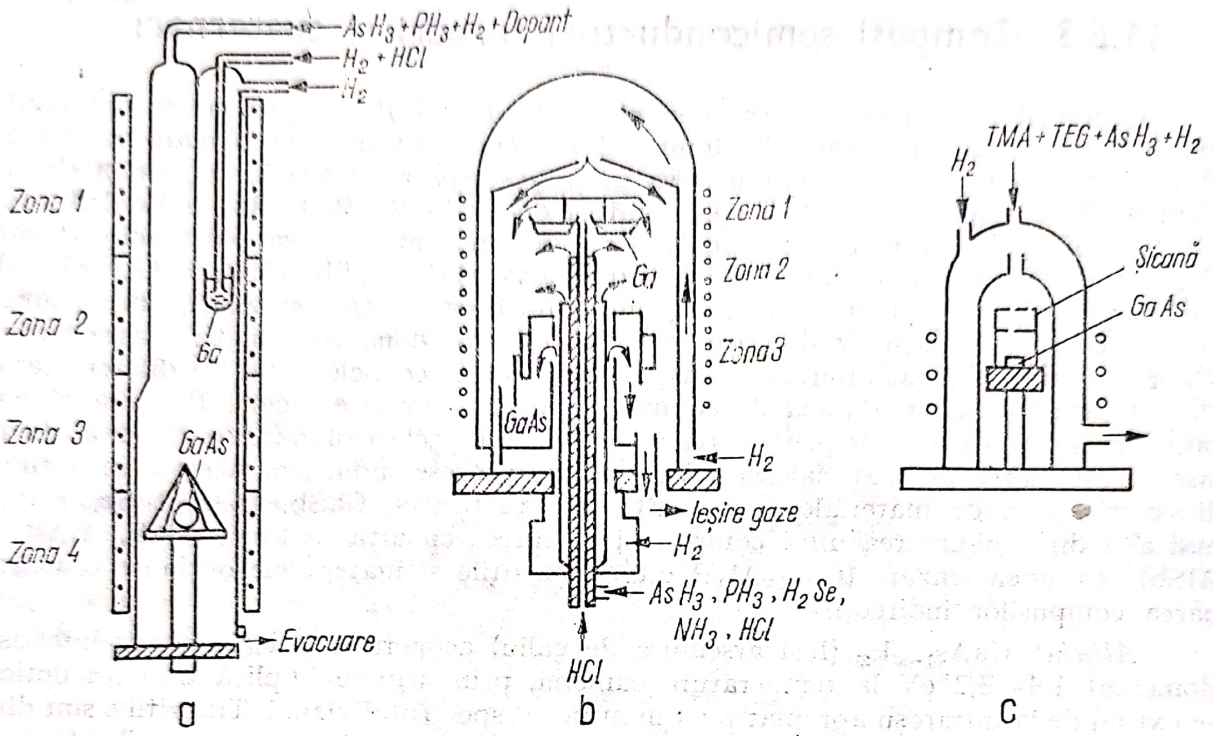


Fig. 11.6. Schema reactoarelor de depunere a straturilor subțiri epitaxiale de Ga $As_{1-x}P_x$ și de $Al_xGa_{-x}As$ pe substraturi de GaAs într-un:

a — reactor vertical încălzit rezistiv; *b* — reactor cilindric încălzit inductiv *c* — reactor clopot cu perete dublu.

Aliajul $In_xGa_{1-x}As$ (arseniura de indiu și galiu) se prepară în sistemul cu hidrură (Ga—In—HCl—AsH_3—H_2), în sistemul cu compuși organometalici (TEI—TMG—AsH_3), sau în sistemul cu halogenură (Ga—In—$AsCl_3$—H_2) pe substraturi de GaAs (InAs) încălzite la 725°C. Valoarea benzii interzise este $E_i = 0{,}35—1{,}4$ eV, pe întreg domeniul de compoziții, tranzițiile sînt directe. Datorită diferenței mari între parametrii reticulari ai compușilor terminali ($\sim 0{,}4$ Å) pentru realizarea unui număr scăzut de imperfecțiuni structurale și a unei deformări minime este necesară utilizarea procedeului depunerilor gradate (varierea treptată a compoziției depunerii de la compoziția substratului pînă la compoziția finală a aliajului). Aliajele nedopate sînt de tip *n* ($10^{14}—10^{15}$ cm^{-3}) dar pot fi dopate cu donori (Se) sau acceptori (Zn) obținîndu-se o gamă largă de conductivități tip *n* și *p*. $In_xGa_{1-x}As$ se aplică la obținerea laserilor, fotocatozilor în infraroșu apropiat, fotodiode, diode electroluminiscente, tranzistori cu efect de cîmp cu barieră Schottky [120].

Aliajul $In_xGa_{1-x}P$ (fosfura de galiu și indiu) are valoarea $E_i = 1{,}3—2{,}2$ eV și devine indirect peste 2,1 eV pentru $x > 0{,}70$. Straturile se obțin din sistemul In—Ga—HCl—PH_3 prin procedeul depunerii gradate pe substraturi de GaP și InP, concentrațiile de purtători obținute fiind similare cu cele de la aliajul $Ga_{1-x}In_xAs$ [121].

Aliajul $InAs_{1-x}P_x$ (fosfoarseniura de indiu) este un semiconductor de tip direct cu valorile energiei benzii interzise $E = 0{,}35...1{,}3$ eV care se prepară pe substraturi de InAs, InP și GaAs prin metoda hidrurilor, avînd mobilități ale electronilor de $10^{15}—10^{16}$ cm^{-3} (nedopat) și 10^{16} cm^{-3} (dopat *p* și *n*). Aplicațiile acestor straturi constau în realizarea fotocatozilor, a dispozitivelor cu viteză de drift mare a electronilor, a diodelor cu rezistență negativă controlate de curent, a laserilor.

Scanned with OKEN Scanner

Aliajul $GaAs_{1-x}Sb_x$ (arsenostibiura de galiu) este un compus semiconductor cu tranziții directe, $E_i = 0{,}7...1{,}4$ eV. Creșterile heteroepitaxiale se realizează din sistemele $Ga-HCl-AsH_3-SbH_3$ pe substraturi de GaAs și din $TMG-AsH_3-SbH_3$ (TMSb) pe substraturi de safir. Straturile obținute sînt de tip p (10^{19} cm^{-3}). Nepotrivirea între coeficienții de dilatare termică și parametrii de rețea ai stratului și substratului sînt evitate folosind substraturi de GaSb sau prin gradarea compozițională lentă între compozițiile limită ale stratului și aliajului. Aliajul prezintă aplicații potențiale la realizarea fotocatozilor și laserilor.

Aliajul $Ga_xAl_{1-x}Sb$ avînd valoarea $E_i = 0{,}74...1{,}62$ eV util pentru dispozitive în infraroșu apropiat, s-a preparat printr-o metodă de transport în tub închis folosind I_2 drept agent de transport, pe substraturi de GaSb aflate la 600°C.

Alte aliaje interesante sînt $InAs_{1-x}Sb_x$, $Ga_xIn_{1-x}Sb$, $In_xAl_{1-x}P$, $Ga_{1-x}Al_xP$.

In $As_{1-x}Sb_x$ acoperă un domeniu îngust al valorilor zonei interzise $E_i = 0{,}35...0{,}1$ eV; de aceea este adecvat pentru diode emițătoare în infraroșu și detectori în infraroșu. Totuși prepararea este dificilă datorită diferenței mari între parametrii de rețea ai InAs și InSb.

$Al_xGa_{1-x}P$ acoperă domeniul $E_i = 2{,}26...2{,}45$ eV, fiind un semiconductor indirect, interesant pentru diode electroluminiscente și pentru heterojoncțiuni cu GaP. Compusul este stabil în mediul ambiant pentru $x < 0{,}3$.

$In_{1-x}Al_xP$ oferă potențial cea mai mare energie a tranzițiilor directe ($x < 0{,}40$), totuși creșterea este dificilă din cauza diferențelor mari între parametrii reticulari și temperaturile de topire.

$In_{1-x}Al_xAs$ prezintă aceleași dificultăți de preparare ca și $In_{1-x}Al_xP$.

$In_{1-x}Ga_xSb$ ca și (InAl)Sb, (GaAl)Sb s-au preparat doar în formă policristalină.

Al(AsP) nu a fost preparat, deoarece nu prezintă proprietăți utile.

Aliajul cuaternar $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ prezintă aplicații potențiale la realizarea diodelor laser, fotodiodelor și fotocatozilor. Sinteza se realizează în sistemul $In-Ga-HCl-AsH_3-PH_3-H_2$, obținîndu-se un material nedopat tip n (10^{16} cm^{-3}) depus de obicei la 700°C pe substraturi de InP [122].

11.6. Straturi subțiri epitaxiale de compuși semiconductori $A^{II}B^{VI}$

Compușii semiconductori $A^{II}B^{VI}$ posedă proprietăți speciale ce îngreuiază creșterea epitaxială, anume nestoichiometria manifestată în forma încorporării de defecte punctiforme și polimorfismul (existența în modificațiile cristaline wurtzit și blendă de zinc). Deoarece toți compușii sînt compensați electric într-un oarecare grad de către vacanțele native, tinde să predomine materialul de rezistivitate mare, dar aceasta nu constituie o indicație a unui material de puritate înaltă ca în cazul semiconductorilor elementari sau $A^{III}B^{V}$. Sub formă de material de rezistivitate scăzută, s-au preparat numai CdTe și unele cristale mixte ca Zn (Se, Te) și (Zn,Cd)Te, în ambele forme de conductivitate, ZnTe este de obicei tip p, toți ceilalți compuși fiind de tip n. De aici rezultă că realizarea homojoncțiunilor $p-n$ este foarte dificilă, majoritatea rezultatelor referindu-se la creșterea heteroepitaxială. Substraturile folosite pentru depunerea compușilor $A^{II}B^{VI}$ constau în alți compuși $A^{II}B^{VI}$, compuși $A^{III}B^{V}$, Si, Ge (substraturi semiconductoare) precum și safir, spinel, cuarț, halogenuri alcaline (substraturi izolante). Pentru obținerea de straturi lipsite de tensiuni, este necesar

să existe o concordanță pe cît posibil între proprietățile materialului epitaxial și cele ale substratului, îndeosebi structura cristalină, parametrul reticular și coeficientul de dilatare termică.

Straturile monocristaline de compuși semiconductori $A^{II}B^{VI}$ se prepară prin metode de depunere fizică din vapori (evaporarea, sublimarea), precum și prin metode de depunere chimică din vapori (transportul chimic, depunere chimică din vapori). Metodele de depunere fizică folosite frecvent în preparare, produc adesea straturi policristaline și cu defecte îndeosebi la creșterea de grosimi mari. În multe aplicații acest tip de material este adecvat. Totuși, dacă este necesară obținerea de straturi cu densități de defecte scăzute, se folosesc foarte des procesele DCV, care lucrează mai aproape de condițiile de echilibru [95, 123, 124].

Principalele metode de depunere chimică din vapori sînt transportul chimic în tub deschis, transportul chimic pe distanță scurtă, sinteza în tub deschis (fig. 11.7). Deși s-au obținut materiale adecvate pentru multe aplicații, obținerea reproductibilă de straturi netede, lipsite de tensiuni, cu dopare controlată, cu abatere cunoscută de la stoichiometrie și cu perfecțiune cristalină bună, nu a reușit pînă în prezent.

În *metoda transportului chimic* s-au folosit drept agenți de transport hidrurile elementelor grupei a VI-a (H_2S, H_2Se), hidrogenul, hidracizii (HCl, HBr) sau vaporii de iod.

Straturile de ZnSe, ZnS și CdS s-au depus epitaxial pe substraturi de GaAs, GaP și safir prin reacția în tub deschis a vaporilor metalici cu hidrura nemetalului aflată în stare gazoasă într-un debit de hidrogen conform reacțiilor globale:

$$Zn + H_2S = ZnS + H_2 \qquad (11.44)$$

$$Zn + H_2Se = ZnSe + H_2 \qquad (11.45)$$

$$Cd + H_2S = CdS + H_2 \qquad (11.46)$$

Metalul este introdus într-o nacelă în interiorul tubului de reacție la temperatura de 530°C (Zn) respectiv 580°C (Cd), vaporii sînt transportați în zona de reacție unde întîlnesc un curent de H_2S sau H_2Se diluat cu hidrogen (fig. 11.7, *a*) Temperaturile optime de depunere pentru creșterea monocristalelor pe substraturi de GaAs de orientare (111) A sînt 690°C pentru CdS, 825°C pentru ZnS și 890°C pentru ZnSe. Factorii care influențează creșterea epitaxială sînt compoziția gazului, debitele, temperaturile, tipul substratului și orientarea acestuia. Concordanța între coeficienții de dilatare termică este esențială. Astfel, deși Si are o constantă de rețea la temperatura camerei mai apropiată de a ZnS decît GaP sau GaAs (ZnS = 5,41 Å, Si = 5,43 Å, GaP = = 5,45 Å, GaAs = 5,65 Å), dar există o diferență mai mare în ceea ce privește dilatarea termică, straturile de ZnS pe Si tind să se rupă, iar cele depuse pe GaP sau GaAs nu prezintă acest fenomen.

Scanned with OKEN Scanner

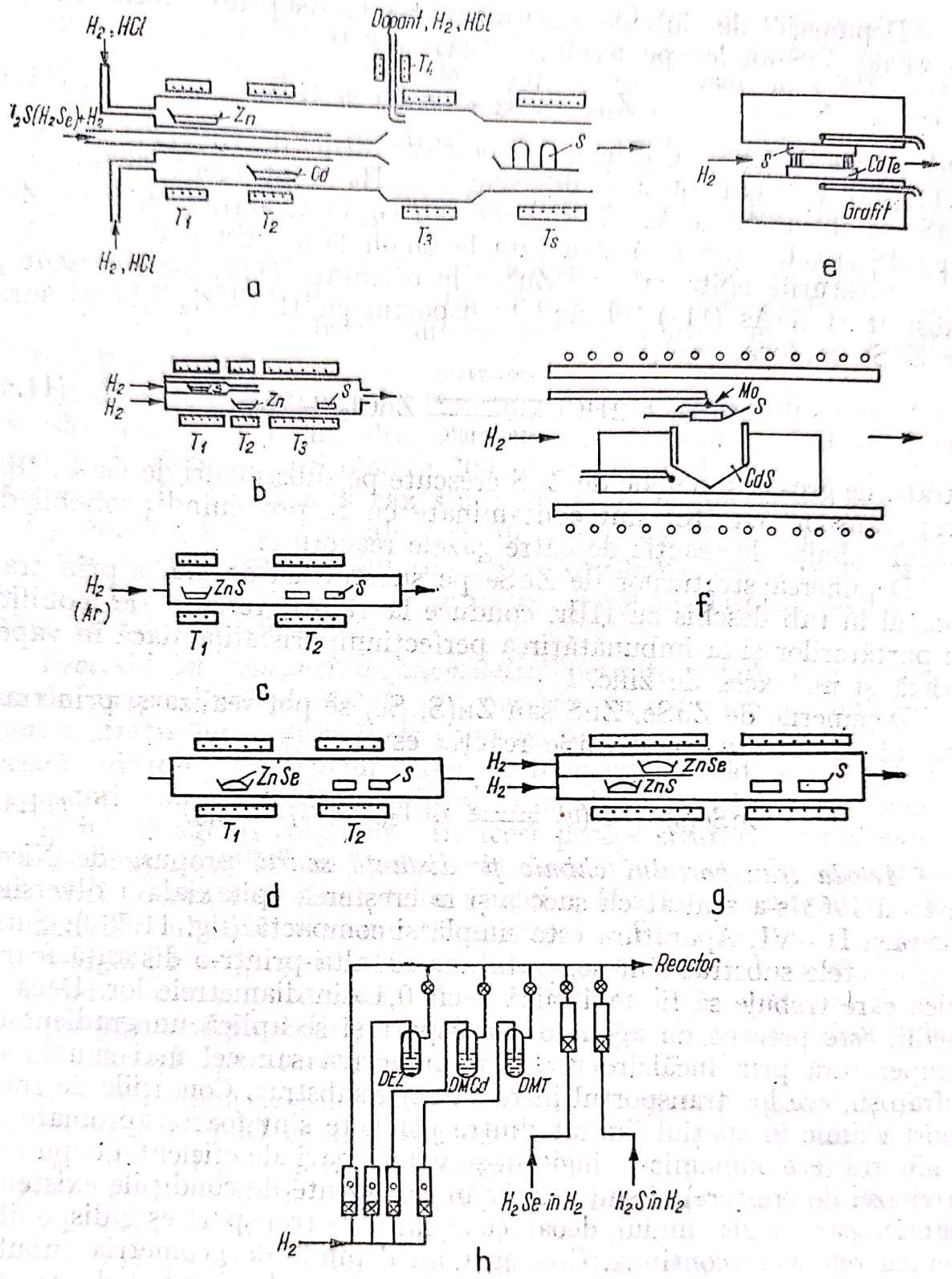


Fig. 11.7. Reprezentări schematice ale instalațiilor de depunere chimică din vapori a straturilor epitaxiale de compuși $A^{II}B^{VI}$:

a — depunere în tub deschis din reacția vaporilor metalici cu hidrurile nemetalelor; *b* — depunere de ZnS din sistemul Zn—S—H_2; *c* — depuneri de ZnS din transportul compusului cu H_2 sau Ar; *d* — depunere de ZnSe prin transportul compusului cu HCl; *e* — depunere prin transport chimic într-un sistem având sursa apropiată de substrat, încălzit rezistiv; *f* — depunere prin transport chimic într-un sistem având sursa apropiată de substrat, încălzit inductiv; *g* — depuneri de straturi ZnS_xSe_{1-x} prin transportul compușilor cu H_2; *h* — depuneri prin reacția dintre dietilzinc (dimetilcadmiu) cu H_2S (H_2Se sau dimetiltelur).

Depunerile de ZnS pe substraturi de GaAs prin transportul pulberei de ZnS au loc pe baza reacției:

$$ZnS + H_2 \rightleftharpoons Zn + H_2S \qquad (11.47)$$

Depunerile de ZnSe, CdS și CdSe pe substraturi de Ge (111) sau GaA. (111) s-au efectuat folosind, de asemenea, H_2 drept agent de transport. ZnSe se obține pe GaAs, GaP, ZnSe sau Ge în structura cubică a ZnS, iar CdS și CdSe prezintă structura hexagonală a wurtzitului.

Straturile epitaxiale de ZnSe de orientare (111) s-au crescut pe substraturi GaAs (111) folosind transportul cu $HCl—H_2—Ar$ al sursei de ZnSe conform reacției:

$$ZnSe + 2HCl \underset{570-610°C}{\overset{600-740°C}{\rightleftharpoons}} ZnCl_2 + H_2Se \qquad (11.48)$$

Straturile groase și netede de ZnS crescute pe substraturi de GaAs (100) prin transport cu HCl sînt contaminate cu Si provenind probabil din atacul tubului de reacție de către gazele reactante.

Depunerea straturilor de ZnSe pe substraturi de GaAs prin transportul în tub deschis cu HBr, conduce la valori crescute ale mobilității purtătorilor și la îmbunătățirea perfecțiunii cristaline dacă în vapori există și un exces de zinc.

Depunerile de ZnSe, ZnS sau Zn(S, Se) se pot realiza și prin transportul cu iod. În cazul ZnSe reacția este:

$$ZnSe(s) + I_2(g) \overset{>450°C}{\rightleftharpoons} ZnI_2(g) + 1/2\ Se_2(g) \qquad (11.49)$$

Metoda transportului chimic pe distanță scurtă propusă de Nicoll în anul 1963 s-a aplicat cu succes și la creșterea epitaxială a diverșilor compuși II—VI. Aparatura este simplă și compactă (fig. 11.7, *e*). Sursa și plachetele substrat sînt separate una de alta printr-o distanță foarte mică care trebuie să fie mai mică decît 0,1 din diametrele lor. Dacă în mediu este prezent un agent de transport și se aplică un gradient de temperatură prin încălzire rezistivă inductivă sau cel mai simplu cu infraroșii, are loc transportul între sursă și substrat. Condițiile de transport chimic în spațiul limitat dintre plachete sînt foarte apropiate de echilibrul termodinamic (atingîndu-se valori mari ale eficienței depunerii și vitezei de creștere) și sînt relativ independente de condițiile existente în orice parte a sistemului, deoarece agentul de transport este disponibil pentru refolosire continuă. Creșterea nu depinde de geometria tubului sau de debitul de gaz care poate fi foarte mic. Deși tubul de reacție are pereții reci, totuși pe aceștia se va condensa o cantitate mică de material. Sistemul poate fi considerat probabil o variantă a tehnicii în tub închis, cu îndepărtarea efectivă a tubului închis.

Inițial în acest sistem s-au crescut straturi de ZnS și CdS din sursa în formă de pulbere prin transport cu iod. Aplicînd metoda Nicoll s-au

Scanned with OKEN Scanner

crescut straturi de CdTe în hidrogen. S-au folosit distanțiere de 0,5 mm, temperaturile substratului fiind de 480°C. S-au obținut straturi epitaxiale monocristaline netede la temperatura sursei de 600°C, iar la temperaturi mai mari ale sursei (680°C) viteza a crescut de 10 ori, ajungînd la 100 μm/h, dar straturile crescute pentru aplicare la celule solare pe substraturi de CdS, safir și cuarț, erau policristaline. În același sistem s-a realizat creșterea epitaxială a ZnSe pe substraturi de Ge(111) în H_2 sau amestecuri $HCl—H_2$.

Depunerile de CdS s-au realizat folosind pulberea de CdS drept sursă și He, H_2 sau I_2 drept mediu de transport, temperatura sursei este de 740°C, iar a substratului cu 60°C mai mică, încălzirea fiind inductivă (fig. 11.7, *f*).

O modificare a configurației tradiționale constă în creșterea distanței sursă-substrat la 1 cm. Prin această metodă s-au crescut straturi epitaxiale de ZnSe și ZnS pînă la 200 μm pe GaAs în hidrogen și CdS pe GaAs în H_2. În ultimul caz studiindu-se termodinamica, morfologia și proprietățile electrice ale stratului, s-a tras concluzia că predomină mecanismul transferului de masă. Creșterea temperaturii substratului ridică concentrația de purtători, aceasta datorîndu-se autodopării cu Ga din substrat.

Procesul cu compuși organometalici permite înlăturarea restricțiilor de temperatură, de debite etc. necesare în depunerea chimică din vapori a straturilor epitaxiale de compuși semiconductori. Acest proces necesită controlul unei singure zone de temperatură ridicată, creșterea compusului semiconductor pe substratul încălzit avînd loc într-o atmosferă lipsită de agenți corodanți. În acest proces straturile semiconductoare de compuși $A^{II}B^{VI}$ se produc prin descompunerea compușilor organometalici adecvați ai elementelor grupei a II-a în prezența hidrurilor sau alchililor adecvați ai elementelor grupei a VI-a. În plus, compușii metalo-organici ai grupei a II-a și hidrurile grupei a VI-a sînt surse de introducere a impurităților dopante. Straturile de compuși $A^{II}B^{VI}$ se obțin prin reacția DEZ sau DMCd cu H_2Se, H_2S sau dimetiltelur (DMT) folosind aparatura indicată în fig. 11.7, *h*.

Straturile epitaxiale de ZnO pe substraturi izolante (safir) se obțin prin transportul ZnO cu H_2, prin oxidarea cu H_2O a vaporilor de Zn transportați cu H_2 sau prin transportul ZnO cu HCl (fig. 11.8) Pulberea de ZnO este încălzită la 800—900°C, iar temperatura substratului este de 750—850°C, Straturile obținute sînt de tip *n*, avînd o rezistivitate $\rho = 1...10\ \Omega \cdot$ cm și o structură hexagonală. Reacțiile de transport sînt:

$$ZnO(s) + H_2(g) \rightleftarrows Zn(g) + H_2O(g) \qquad (11.50)$$

$$Zn(g) + H_2O(g) \rightleftarrows ZnO(s) + H_2(g) \qquad (11.51)$$

În virtutea importantelor proprietăți pe care le prezintă (ca fotoconducția, catodoluminiscența, electroluminiscența), straturile sub-

țiri ale compușilor semiconductori $A^{II}B^{VI}$ prezintă numeroase aplicații potențiale. Astfel straturile de ZnS, ZnSe, ZnTe se pot utiliza la obținerea dispozitivelor electroluminiscente, straturile de ZnS, CdS, CdSe

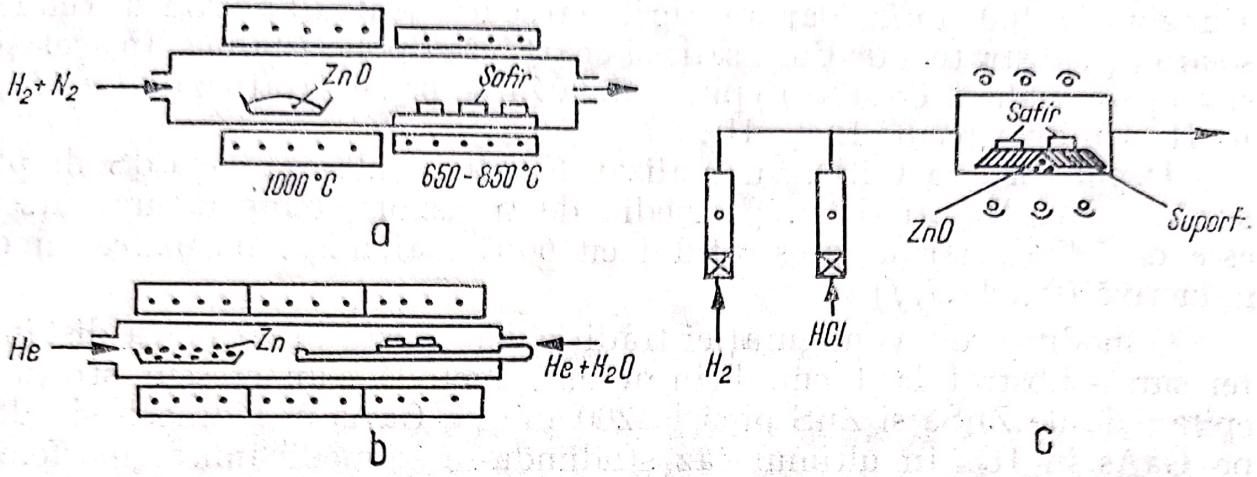


Fig. 11.8. Schema sistemelor de depunere a straturilor subțiri epitaxiale de ZnO bazate pe:

a — transportul în tub deschis a ZnO cu H_2 într-un reactor încălzit rezistiv; *b* — reacția dintre Zn și H_2O într-un reactor încălzit rezistiv; *c* — transportul cu HCl a sursei de ZnO aflată la distanță mică de substrat într-un reactor de cuarț încălzit radiant.

la realizarea fotoconductorilor, straturile de ZnO, CdS, ZnSe se folosesc drept element piezoelectric în dispozitivele cu unde acustice de suprafață (traductoare, ghiduri de undă, amplificatoare etc.), straturile de CdS, CdSe, CdTe se utilizează în unele tipuri de celule solare, atît straturile simple (ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe) cît și cele mixte $CdS_{1-x}Se_x$, $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Cd_{1-x}Hg_xTe$ prezintă aplicații potențiale la realizarea diodelor laser.

11.7. Straturi subțiri epitaxiale de compuși conductori $A^{IV}B^{VI}$

În categoria compușilor $A^{IV}B^{VI}$ intră combinațiile simple sau mixte ale Pb, Sn (eventual Ge) cu S, Se sau Te. Depunerea chimică din vapori a acestor compuși se realizează prin două metode principale: metoda transportului chimic în tub deschis și metoda sintezei din compuși organometalici [126, 127].

Metoda transportului în tub deschis utilizată de exemplu la prepararea $Pb_{1-x}Sn_xTe$ folosește un cuptor cu trei zone (fig. 11.9, *a*). Temperatura substratului ($Pb_{0,79}Sn_{0,21}Te$ etc.) este de 650°C, iar agentul de transport al sursei este H_2.

Prin metoda sintezei din compuși organometalici (fig. 11.9, *b*) s-au crescut straturi epitaxiale de PbTe, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, PbS, PbSe ca și straturi de SnS, SnSe, SnTe pe substraturi ca PbTe, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ etc. încălzite la 500—625°C. Drept surse de Pb, Sn, Te, S și Se s-au folosit tetraetilplumb (tetrametilplumb), tetraetilstaniu, dimetitelur, H_2S și H_2Se, respectiv. Straturile de PbTe pot fi de tip *p* sau *n*, depinzînd de raportul

reactanților în faza gazoasă și de temperatura de creștere, iar straturile de $Pb_{x-1}Sn_xTe$ sînt de tip *p*.

Compușii semiconductori $A^{IV}B^{VI}$ îndeosebi PbTe și $Pb_{1-x}Sn_xTe$ prezintă interes pentru realizarea detectorilor IR.

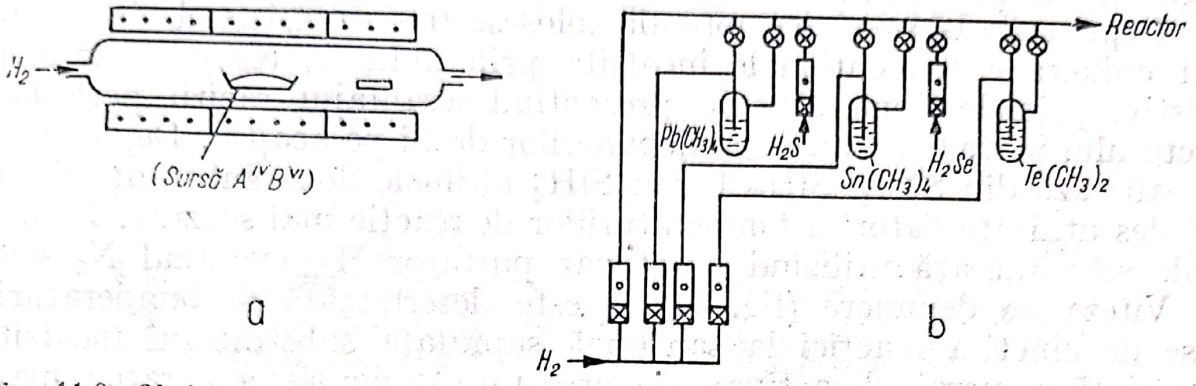


Fig. 11.9. Obținerea straturilor subțiri epitaxiale de compuși semiconductori $A^{IV}B^{VI}$: *a* — prin metoda transportului în tub deschis; *b* — prin utilizarea reacției dintre compușii organometalici ai elementelor grupei a IV-a $Pb(CH_3)_4$, $Sn(CH_3)$ și hidrurile elementelor grupei a VI-a (H_2S, H_2Se) sau $Te(CH_3)_2$

11.8. Straturi subțiri semiconductoare policristaline

11.8.1. Siliciu policristalin

În cazul depunerilor chimice din vapori din gaze conținînd siliciu (ca silan și tetraclorură de siliciu) la temperaturi mult sub 1 000—1 300°C sau pe substraturi amorfe în loc de siliciu monocristalin, depunerile rezultante de siliciu sînt policristaline și nu monocristaline. Deși proprietățile straturilor de siliciu policristalin sînt în general inferioare celor ale straturilor de siliciu monocristalin, flexibilitatea depunerii și izolarea electrică de placheta substrat permite utilizarea acestora într-un număr mare de aplicații în domeniul semiconductoarelor. Se utilizează straturi de grosimi de la cîteva zecimi de micron pînă la mai multe sute de microni [128].

Proprietățile principale interesante pentru aplicațiile în domeniul semiconductoarelor sînt structura cristalină (care depinde de parametrii principali de depunere ca temperatura, gazele utilizate, impurități), efectul acesteia asupra difuziei dopanților, dimensiunea granulelor și proprietăți electrice ca rezistivitatea, mobilitatea și timpul de viața al purtătorilor de sarcină. Comportarea electrică a siliciului policristalin se explică pe baza unui model care consideră că densitățile de defecte mari date de marginile granulelor și alte imperfecțiuni structurale limitează conducția electrică în straturi prin reducerea concentrației și mobilității purtătorilor.

Scanned with OKEN Scanner

Depunerea straturilor de siliciu policristalin. Se realizează prin metodele DCV la presiune normală sau la presiune scăzută, în care un gaz ce conține siliciu și un gaz purtător inert este redus sau descompus lîngă suprafața unui substrat încălzit.

Depunerile la presiune normală folosesc frecvent sisteme de depuneri epitaxiale convenționale încălzite prin inducție RF, radiant sau rezistiv, primele două sisteme prezentînd avantajul răcirii pereților reactorului în vederea limitării depunerilor de Si pe aceștia. Depunerile se realizează din $SiCl_4$, SiH_2Cl_2 sau SiH_4 ultimele două substanțe fiind mai des utilizate datorită temperaturiilor de reacție mai scăzute. Depunerile se realizează utilizînd drept gaz purtător H_2, eventual N_2 sau Ar. Viteza de depunere (fig. 11.11) este determinată la temperaturi joase de cinetica reacției la sau lîngă suprafața substratului încălzit și prezintă o energie de activare de circa 1,6 eV, iar la temperaturi mai mari de difuzia sau transportul de masă printr-un strat limită stagnant de deasupra substratului. Un reglaj bun al grosimii poate fi asigurat dacă se lucrează în regiunea transportului de masă unde dependența vitezei de depunere de variațiile neintenționate de temperatură este minimă. Limitele domeniului util de depuneri (de exemplu 650—1050°C din SiH_4) sînt determinate la partea inferioară de formarea Si amorf iar la partea superioară de apariția depunerilor pe pereții reactorului și de începutul descompunerii în fază gazoasă. Introducerea de dopanți în straturile de Si policristalin în vederea transformării lor în straturi conductoare se poate face prin difuzie ulterioară sau mai bine prin adaugarea de hidruri gazoase (B_2H , PH_3, AsH_3) în timpul depunerii. Dopanții reduc rezistivitatea stratului și modifică viteza de depunere. Astfel în timp ce arsenul și fosforul scad viteza de depunere, borul contribuie, în special la temperaturi joase, la creșterea acesteia, reducînd totodată și valoarea energiei de activare la 1 eV. Se consideră că mecanismul scăderii vitezei de depunere în cazul As și P constă în otrăvirea pozițiilor de creștere active de către atomii de impurități, în timp ce borul asigură poziții de creștere active pentru adsorbția atomilor de siliciu.

DCV la presiune scăzută a staturilor de siliciu policristalin se realizează din SiH_4 100% sau din SiH_4 diluat cu un gaz purtător, de obicei N_2 la temperaturi de depunere în domeniul 600—900°C și presiuni în domeniul 0,1—1 torr, utilizînd reactoare cu pereți calzi încălzite rezistiv (fig. 11.10). Depunerile se pot dopa de asemenea cu B_2H_6, PH_3 sau AsH_3.

Straturi de siliciu policristalin semiizolante dopate cu oxigen utilizate drept strat de pasivare primară în tehnologia planară a siliciului se depun atît la presiune normală cît și scăzută din SiH_4, N_2O și N_2 la 650°C.

Majoritatea straturilor de siliciu policristalin se depun pe o plachetă de siliciu acoperită cu un strat izolant de obicei SiO_2, în unele

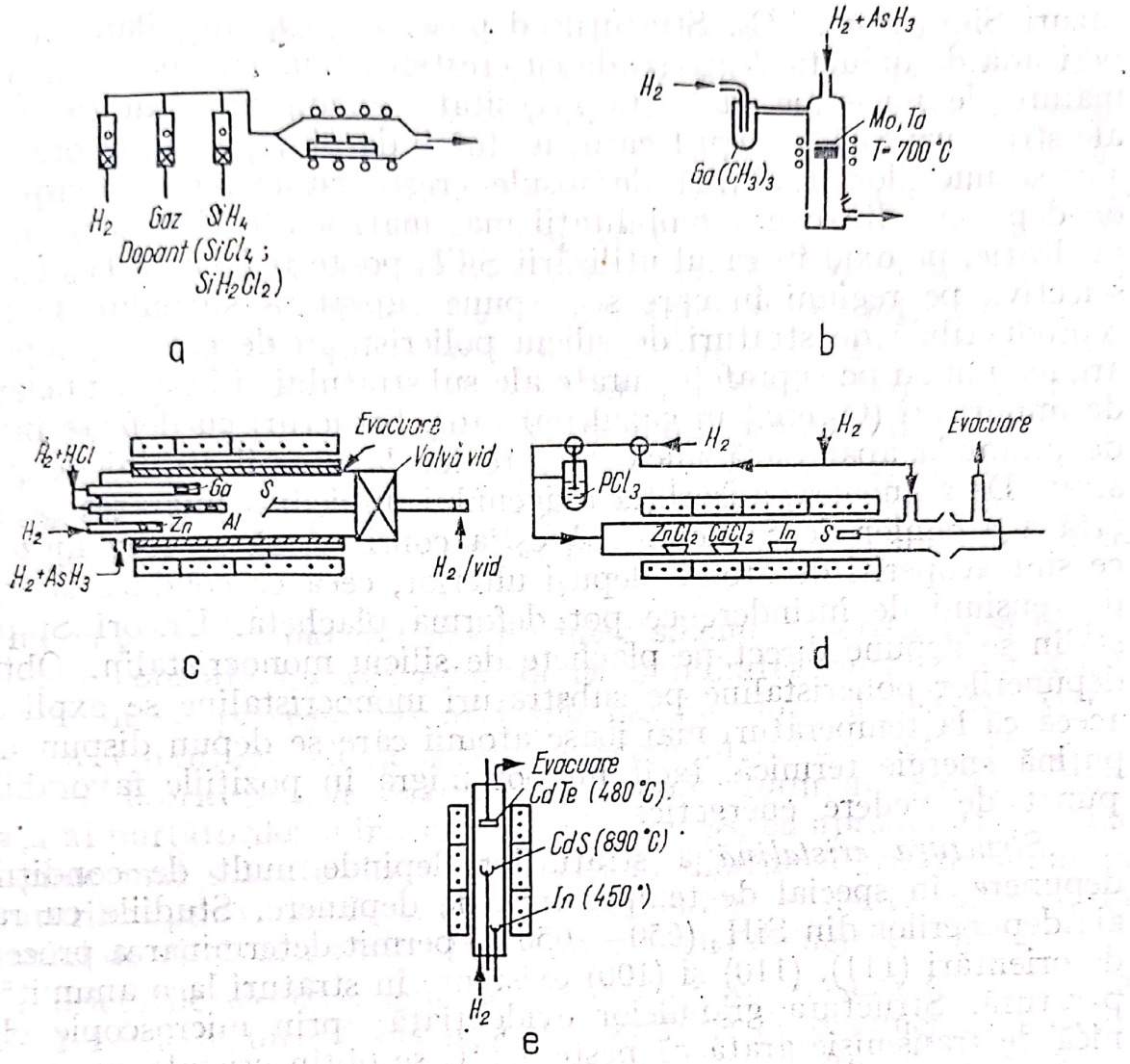


Fig. 11.10. Instalații de depunere a straturilor semiconductoare policristaline de: *a* — Si; *b* — GaAs; *c* — AlP și GaAs dopat cu Zn; *d* — InP dopat cu Zn sau Cd; *e* — CdS dopat cu In.

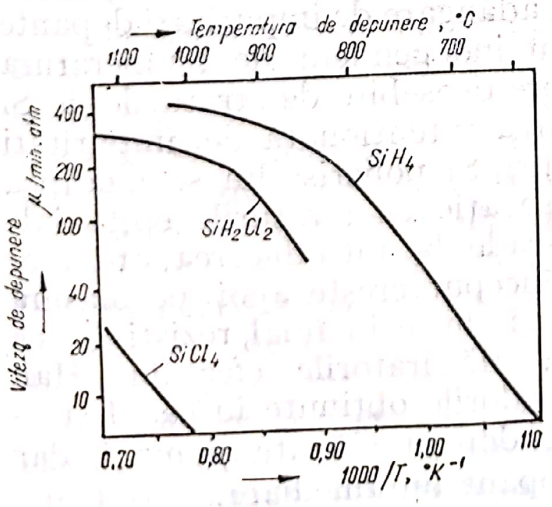


Fig. 11.11. Viteza de depunere normalizată (viteza de depunere: presiunea parțială a gazului ce conține siliciu) funcție de inversul temperaturii de depunere pentru SiH_4, SiH_2Cl_2 și $SiCl_4$. În toate cazurile valoarea energiei de activare este $E = 1{,}6$ eV.

Scanned with OKEN Scanner

cazuri Si_3N_4 sau Al_2O_3. Straturile depuse pe SiO_2 din silan prezintă o perioadă de inducție (care scade cu creșterea temperaturii de depunere) înainte de nucleație, datorită necesității expunerii anumitor legături ale structurii SiO_2 pentru legare cu atomii de Si depuși ulterior. Dimensiunea nucleilor în formă de insule crește cu creșterea temperaturii de depunere din cauza mobilității mai mari a atomilor depuși. Lipsa nucleației pe oxid în cazul utilizării $SiCl_4$ poate fi folosită la depunerea selectivă pe regiuni în care se expune suprafața siliciului. Obținerea reproductibilă de straturi de siliciu policristalin de calitate superioară are loc numai pe suprafețe curate ale substratului și în absența urmelor de impurități (O_2 etc.) în gazul purtător. Structuri cu defecte în formă de piramidă apar dacă nucleația are loc la atomii străini de pe substrat. De asemenea, adsorbția oxigenului împiedică migrarea pe suprafață a atomilor de Si depuși. Aceștia continuă să se rearanjeze după ce sînt acoperiți de atomii depuși ulterior, ceea ce conduce la apariția de tensiuni de întindere ce pot deforma placheta. Uneori Si policristalin se depune direct pe plachete de siliciu monocristalin. Obținerea depunerilor policristaline pe substraturi monocristaline se explică prin aceea că la temperaturi mai joase atomii care se depun dispun de mai puțină energie termică, încît nu pot migra în pozițiile favorabile din punct de vedere energetic.

Structura cristalină a straturilor depinde mult de condițiile de depunere, în special de temperatura de depunere. Studiile cu raze X ale depunerilor din SiH_4 (650—1050°C) permit determinarea procentului de orientări (111), (110) și (100) existente în straturi la o anumită temperatură. Structura granulelor evidențiată prin microscopie electronică de transmisie arată că peste 700°C se obțin cristale cu axe egale, a căror dimensiune (0,05—0,3 μm) crește cu creșterea temperaturii de depunere, iar sub 700°C se obțin cristale alungite dendritice, probabil datorită tranziției spre Si amorf.

Proprietățile electrice ale siliciului policristalin depind, spre deosebire de siliciu monocristalin, numai în mică măsură de condițiile de depunere. Straturile depuse din silan fără adăugare de impurități dopante au rezistivități de circa 10^5—10^6 $\Omega \cdot$ cm independent de temperatura de depunere, fiind în general de tip *p* spre deosebire de straturile de Si epitaxial care sînt de tip *n*. La adăugarea intenționată de impurități dopante în timpul depunerii rezistivitatea Si policristalin se modifică dar mult mai încet la început în comparație cu straturile epitaxiale depuse simultan. Astfel rezistivitatea scade la introducerea atomilor de bor; în cazul atomilor de fosfor la început crește apoi pe măsura creșterii cantității de dopant scade, atingîndu-se în final rezistivitatea straturilor epitaxiale depuse simultan. Măsurătorile efectului Hall arată că mobilitatea nu diferă mult de valorile obținute în cazul straturilor monocristaline la concentrații de dopant scăzute și mari, dar este mult mai mică la concentrații de dopant intermediare.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietățile electrice ale straturilor de Si policristalin se pot explica pe baza a două modele relativ asemănătoare: modelul segregării purtătorilor și modelul captării purtătorilor. Primul model presupune că atomii dopanți tind să se strîngă la marginile granulelor în loc de a intra substituțional în rețeaua cristalitelor pentru a participa la conducție. Atomii de dopant se asociază cu defectele de la marginile granulelor; doar dacă majoritatea defectelor sînt compensate atomii dopanți încep să intre substituțional în granule și să contribuie la conducție. Celălalt model presupune că dopanții intră substituțional în cristalite dar purtătorii liberi sînt captați pe stările marginilor granulelor. Și în acest caz, nu va apărea un număr apreciabil de purtători liberi înainte de compensarea majorității stărilor. Ambele modele ajung la concluzia că proprietățile electrice ale siliciului policristalin sînt strîns legate de prezența unui număr mare de defecte la marginile granulelor.

Diferențele cele mai importante între siliciul policristalin și monocristalin se constată nu atît referitor la mobilitatea purtătorilor majoritari, cît în ce privește proprietățile purtătorilor minoritari. Astfel, măsurarea curentului de generare — recombinare în diode cu joncțiune $p—n$ fabricate din straturi de Si policristalin au indicat timpi de viață ai purtătorilor minoritari de 20—300 ps, cu aproape trei ordine de mărime mai scăzute decît cei găsiți în diodele fabricate simultan în straturile epitaxiale de siliciu monocristalin. Scăderea pronunțată a timpului de viață este atribuită densității mari de defecte din straturi.

Proprietățile electrice depind într-o anumită măsură de structura cristalină adică în ultimă instanță de condițiile de depunere. În cazul straturilor mai groase, dimensiunea granulelor crește, densitatea de defecte pe unitatea de volum scade, în consecință în procesul de conducție vor fi pierduți mai puțini purtători sau atomi dopanți adică atît mobilitatea, cît și conductivitatea cresc. Similar, mobilitatea și conductivitatea sînt mai mari în straturile depuse la temperaturi mai mari în care dimensiunea granulelor este mai mare.

Aplicații. Diversele proprietăți ale straturilor de siliciu policristalin s-au utilizat în mod avantajos în realizarea unor dispozitive importante din punct de vedere industrial. Astfel straturile de siliciu policristalin se utilizează: în circuitele integrate izolate cu dielectric drept suport mecanic; drept electrozi de poartă în circuitele integrate MOS cu poartă de siliciu; în circuite integrate drept izolator sau rezistor; pentru controlul potențialului și cîmpului în regiunile semiconductoare (Si) monocristaline adiacente, în dispozitivele cuplate prin sarcină; la fabricare de dispozitive active în Si policristalin (tranzistori MOS, diode cu joncțiuni $p—n$, diode Schottky; drept absorbant solar; în celule fotovoltaice pentru conversia directă a energiei solare în energie electrică; drept sursă de difuzie pentru difuzia emitorului în tranzistori bipolari obținuți din Si monocristalin în care se utilizează Si policri-

Scanned with OKEN Scanner

stalin dopat puternic; într-o metodă de izolare a circuitelor integrate în care se depune simultan Si epitaxial în regiunile active (unde este expun Si monocristalin) și Si policristalin în regiunile de izolare (acoperite de un strat izolant amorf, SiO_2); la obținerea traductorilor piezorestivi.

11.8.2. Alte semicoductoare policristaline

Straturile subțiri semiconductoare policristaline de exemplu Si, Ge, GaAs, AlAs, InP, CdS, SnO_2 prezintă un interes crescînd datorită folosirii lor la fabricarea celulelor solare ieftine. În consecință în ultimul timp prepararea, structura și proprietățile în special cele electronice au fost investigate în scopul realizării de celule solare cu eficiențe de conversie mari. (fig. 11.10).

Straturile de siliciu policristalin p sau n, utilizabile în celule solare, s-au depus pe substraturi constînd, de asemenea, din siliciu policristalin din descompunerea triclorsilanului la 1150°C sau a SiH_4 la 1000°C în prezența dopanților gazoși B_2H_6 și PH_3. Din aceste straturi se obțin celule solare cu rezistențe serie redusă și eficiență de conversie mare dacă se limitează efectele nefavorabile ale marginilor granulelor din stratul depus prin creșterea concentrației dopantului.

Straturile policristaline de germaniu (care ulterior servesc drept suport pentru depunerea de straturi de GaAs în vederea construirii celulei solare) se depun pe grafit din sistemul $GeCl_4-H_2$ la 700—900°C fiind de tip p (nedopate) sau de tip n (în cazul dopării cu PH_3).

Straturile policristaline de GaAs se depun pe substraturi metalice (Mo, Ta) într-un reactor vertical încălzit inductiv (fig. 11.10, *b*) din sistemul $AsH_3 + Ga(CH_3)_3 + H_2$ la 700°C. Deoarece GaAs policristalin constă din granule mici care conduc la parametri electrici nesatisfăcători ai celulelor solare, se obține un strat de GaAs constînd din granule mari prin topire la 1 238°C și recristalizare.

Straturile de arseniură de aluminiu (AlAs) se obțin într-un reactor din alumină încălzit rezistiv (fig. 10.10,*c*) din sistemul $Al/HCl/AsH_3/H_2$, la temperaturi ale substratului de grafit sau de GaAs de circa 1000°C. Straturile nedopate sînt de tip n, iar cele dopate cu Zn sînt de tip p.

Straturile policristaline de fosfură de indiu (InP) s-au crescut pe substraturi de molibden sau carbon în sistemul $In/H_2/PCl_3$ (fig. 11.19 *d*) la o temperatură de 600°C. Materialele dopante folosite sînt $CdCl_2$, Cd, $ZnCl_2$ și Zn în cazul obținerii straturilor tip p, straturile nedopate fiind de tip n. Cercetarea mecanismului de creștere și a structurii stratului arată că: energia de activare a reacției de valoare relativ mică (15 kcal/mol) precum și dependența vitezei de depunere de presiunea parțială a reactantului duc la concluzia că procesele de suprafață determină viteza de depunere și dimensiunea granulelor depinde de temperatura de depunere fiind independentă de concentrația PCl_3 în amestecul gazos; orientarea cristalografică a granulelor depinde de temperatura de creștere și de grosime; rezistivitatea straturilor nedopate este relativ independentă de condițiile de depunere, iar a celor dopate depinde puternic de condițiile de depunere și de nivelul de dopare.

Straturile policristaline (sau epitaxiale) de CdS tip n s-au obținut prin transportul CdS de către hidrogen într-un cuptor vertical (fig. 11.10, *e*). Depunerile s-au efectuat pe substraturi de CdS sau pe substraturi de molibden prea coperite cu straturi policristaline de InP, la o temperatură de circa 480°C.

Straturile policristaline semiconductoare de SnO_2 tip n, utilizabile în celule solare, s-au obținut prin pulverizarea unei soluții de $SnCl_4 \times H_2O$ într-un amestec de $HCl-H_2O$ în atmosferă, la o temperatură a substratului de Si tip n de 300°C.

Scanned with OKEN Scanner

11.9. Straturi subțiri semiconductoare amorfe

Straturile subțiri de semiconductoare amorfe prezintă un interes științific și tehnologic din ce în ce mai mare. Studiul structurii amorfe, al structurii benzilor energetice, al proprietăților optice și electrice și al altor fenomene în straturile de semiconductoare amorfe, prezintă importanță în clarificarea a numeroase probleme fundamentale din domeniul semiconductoarelor. Pe de altă parte, proprietățile semiconductorilor amorfi obținuți în mod avantajos în formă de straturi subțiri, precum și posibilitatea adaptării acestor materiale la tehnologiile avansate existente în domeniul stării solide, au permis introducerea lor în diverse aplicații tehnologice. Aplicațiile semiconductorilor amorfi realizate sau prevăzute sînt foarte largi, de exemplu în dispozitivele de comutație, memorie și afișare, în detectorii de radiații IR, în celulele solare etc.

Straturile subțiri semiconductoare amorfe se pot clasifica după compoziția chimică în elemente (de exemplu B, C, Si, Ge, Se, Te, As, Sb), compuși (SiC, GeC; GaAs, GaP, GaN; As_2S_3, As_2Se_3, VO_2, PbO, Fe_2O_3 etc.) și aliaje (sticle de calcogenuri ca Si—Te—As etc.). O altă clasificare, utilizînd structura drept parametru, conduce la împărțirea materialelor utile pentru dispozitive în două categorii: cele a căror structură nu se schimbă în timpul funcționării dispozitivului și cele a căror structură poate fi schimbată într-un mod controlabil și reproductibil.

În ultimul timp, alături de metoda evaporării în vid care se utilizează pe scară largă, prepararea straturilor de semiconductoare amorfe se face prin depunere chimică din vapori în special în varianta descărcării luminiscente în radiofrecvență. Pînă în prezent s-a relatat DCV la presiune normală a Si, aliajelor Si—Te—As etc., precum și DCV stimulată de plasmă a Si, Ge, As, SiC, GaP, GaN, VO_2 etc.

11.9.1. Siliciu amorf

Straturile de siliciu amorf prezintă un interes crescînd în ultimii ani în domeniul optoelectronicii. Într-adevăr, straturile de siliciu amorf prezintă numeroase proprietăți utile cum sînt: posibilitatea dopării cu impurități tip *n* sau *p*; fotoconductivitatea, fotoluminiscența și electroluminiscența relativ mari; durata de viață a purtătorilor în exces este relativ mare; conductivitatea poate fi modificată în mod reversibil prin iluminare; un conținut mic de legături nesatisfăcute; numărul redus de defecte structurale; un conținut mare de H care transformă structura într-un aliaj Si: H [129, 130].

Scanned with OKEN Scanner

Straturile de siliciu amorf pot fi preparate prin descărcarea luminiscentă în radiofrecvență și depunere chimică din vapori la presiune normală.

Metoda descompunerii în descărcare luminiscentă RF a silanului (SiH_4) este metoda cea mai aplicată de obținere a straturilor de siliciu amorf. Instalațiile de descompunere în descărcare luminiscentă constau dintr-un sistem cu cuplare inductivă sau capacitivă a radiofrecvenței. Sistemul capacitiv se manevrează mai ușor, dă rezultate mai reproductibile, viteze de depunere mai mari și poate fi adaptat pentru depuneri pe mai multe substraturi. Sistemul de depunere în plasmă RF folosit, este prezentat în fig. 11.12. Încălzirea substraturilor se poate face independent de descărcarea RF de la același generator RF (1—10 W, 1—14 MHZ) cu ajutorul unui susceptor de grafit. Un alt procedeu de încălzire a substraturilor folosește o rezistență electrică plasată sub piedestalul substratului, în acest caz temperatura substratului se poate măsura cu ajutorul unui termocuplu.

Straturile subțiri de siliciu amorf s-au depus pe o serie de substraturi metalice (Al, Mo), izolante (cuarț topit, sticlă, safir) sau semiconductoare (Ge, Si, Si acoperit cu un strat subțire de SiO_2 sau Si_3N_4). Grosimea filmelor de siliciu amorf se poate măsura de exemplu cu un profilometru, realizînd o treaptă în strat prin corodare cu amestecul HNO_3—HF.

Reacțiile de depunere ale straturilor de siliciu amorf dopate sînt următoarele:

$$SiH_4 = Si + 2H_2 \text{ sau } SiH_4 = SiH_x + H_2 \qquad (11.52)$$

$$\text{și } PH_3 = P + 3/2H_2 \qquad (11.53)$$

$$B_2H_6 = 2B + 3H_2 \qquad (11.54)$$

$$AsH_3 = As + 3/2H_2 \qquad (11.55)$$

În metoda descărcării luminiscente RF viteza de depunere depinde de un număr de parametri variabili cum ar fi presiunea gazului, energia și frecvența RF, metoda de cuplare a energiei RF, geometria reactorului, tipul substratului, temperatura substratului, debitele de reactant și de gaz de diluare, tipul gazului de diluare, distanța între substraturi și plasmă, dimensiunea substratului, distanța dintre substraturi, concentrația dopantului etc. Este important să se controleze condițiile de depunere în plasmă, astfel încît să se asigure reacții de suprafață eterogene care să dea un strat cu proprietățile dorite. Reacțiile omogene în fază gazoasă trebuie menținute la un nivel cît mai scăzut, astfel se vor forma straturi polimerice (SiH_x) cu proprietăți nedorite, cum sînt o densitate scăzută, un conținut mare de hidrogen etc. Dintre condițiile care scad probabilitatea ciocnirii între speciile din fază gazoasă și cresc aceea a speciilor reactante cu suprafața sub-

Scanned with OKEN Scanner

stratului, trebuie luate în considerație un debit scăzut de silan, o presiune scăzută a gazului, o temperatură scăzută a substratului, o energie RF scăzută, diluarea gazelor reactante cu un gaz inert (Ar etc.), un debit

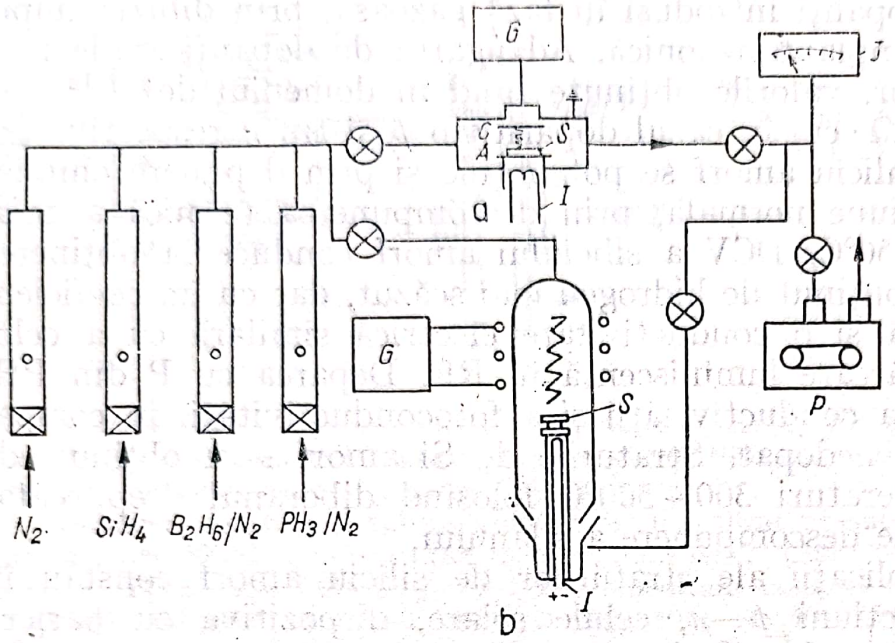


Fig. 11.12. Obținerea straturilor subțiri de Si amorf prin descompunerea în descărcare luminiscentă a SiH_4:

a — într-un sistem tip diodă cu cuplare capacitivă a plasmei: *b* — într-un sistem cu cuplare inductivă a plasmei; *G* — generator de radiofrecvență 1 — 14 MHz; *S* — substrat. *C* — catod; *A* — anod; *I* — încălzitor; *J* — joja de măsurat vidul; *P* — pompă de vid.

total mare. În general, pentru o geometrie fixă a camerei de reacție, o anumită tensiune aplicată pentru a susține plasma care este mai mare în cazul lucrului la presiuni mai ridicate, presiunea de lucru va decide modul de desfășurare al reacțiilor în plasmă. Astfel lucrul la presiuni relativ mari crește importanța relativă a proceselor chimice și a polimerizării în faza gazoasă (plasmă), iar lucrul la presiune mai scăzută sporește aportul descompunerii datorite reacțiilor de suprafață la interfața în creștere a filmului.

Structura și compoziția straturilor de siliciu amorf s-a determinat prin diverse metode cum ar fi difracția razelor X, rezonanța electronică de spin, spectroscopia IR, metoda măsurării gazelor degajate dintr-o probă încălzită prin măsurători volumetrice sau prin metoda spectroscopiei de masă funcție de timp, metoda reacțiilor nucleare, metoda analizei termice diferențiale etc.

Proprietățile straturilor de siliciu amorf (densitatea, marginea absorbției fundamentale), indicele de refracție, viteza de corodare, rezistivitatea, conducția, mobilitatea Hall, fotoconducția, fotoluminescența, electroluminescența etc., depind într-o măsură mare de structura și compoziția stratului, prin urmare și de parametrii de depunere îndeosebi de temperatura substratului, de presiunea de lucru și de dopare.

Siliciul amorf este un semiconductor cu conductivitate intrinsecă tip *n*. Adăugarea de elemente din grupa a V-a care acționează drept donori vor crește conductivitatea, în timp ce adiția de elemente din grupa a III-a care acționează ca acceptori la început vor scădea și apoi

după ce toți donorii sînt compensați vor crește valoarea conductivității. Straturile nedopate au o rezistivitate de ordinul 10^{-9} ohm$^{-1} \cdot$ cm^{-1}, prin creșterea temperaturii de depunere se obține valoarea maximă de 10^{-5} ohm$^{-1} \cdot$ cm^{-1}. Straturile dopate se obțin prin descompunerea concomitentă de dopanți introduși în fază gazoasă, prin difuzia impurităților sau prin implantare ionică. Adăugarea de dopanți scade rezistivitatea straturilor, valorile obținute fiind în domeniul de 10^{12}—10^{2} $\Omega \cdot$ cm și 10 —10^{2} $\Omega \cdot$ cm în cazul dopării tip p și tip n respectiv.

Straturile de siliciu amorf se pot obține și prin depunere chimică din vapori la presiune normală, prin descompunerea termică a SiH_4 la temperaturi < 650°C. DCV a siliciului amorf conduce la obținerea de straturi cu un conținut de hidrogen mai scăzut, dar cu un coeficient de absorbție optică și o conductivitate electrică similară cu a celor obținute prin descărcare luminiscentă în RF. Deparea cu P din PH_3 conduce la creșterea conductivității și a fotoconductivității în comparație cu materialul nedopat. Straturile de Si amorf s-au obținut, de asemenea, la temperaturi 300—500°C folosind diboranul drept catalizator al reacției de descompunere a silanului.

Principalele aplicații ale straturilor de siliciu amorf constau în producerea de joncțiuni p—n, celule solare, dispozitive cu barieră Schottky, diode electroluminescente.

11.9.2. Alte semiconductoare amorfe

Depunerea straturilor de Ge și As s-a realizat prin descompunerea germaniului (GeH_4) respectiv arsinei (AsH_3) în descărcare luminescentă.

Straturile de SiC s-au obținut, de asemenea, prin metoda descărcării luminescente într-un amestec de SiH_4 și C_2H_2.

Depunerea chimică din vapori în plasmă într-un sistem tip diodă a făcut posibilă obținerea de straturi semiconductoare amorfe de compuși A^{III} B^{V}. De exemplu, fosfura de galiu (GaP) și nitrura de galiu (GaN) s-au obținut din trimetilgaliu lichid, $Ga(CH_3)_3$, drept sursă de galiu și fosfină și amoniac drept surse de fosfor și azot. Straturile depuse la $T = 300...350$ și $p = 0,1$ torr sînt aproape stoichiometrice și au o rezistivitate mare de circa 10^{12} ohm $\cdot$ cm (GaN) și circa 10 ohm $\cdot$ cm (GaP).

Straturile de VO_2 s-au depus prin piroliza acetilacetonatului de vanadil $(C_5H_7O_2)_2VO$ pe substraturi de ceramică lustruită sau de safir. Aceste straturi prezintă fenomenul tranziției de fază la temperatura de 68°C însoțit de o scădere puternică a rezistivității (de la 10^{6} la 10^{2} ohm $\cdot$ cm). Acest fenomen prezintă aplicații în dispozitivele de comutație.

Straturile amorfe de calcogenuri se pot prepara de asemenea prin metoda depunerii chimice din vapori la presiunea normală. Creșterea straturilor subțiri de calcogenuri multicomponente necesită volatilizarea surselor, transportul și depunerea ulterioară a compoziției dorite. O clasă importantă este reprezentată de calcogenurile ce conțin elemente din grupa a V-a și a VI-a precum și din grupa a IV-a, de exemplu sticla ternară Si—Te—As, care conține cîte un element din fiecare grupă. As și Te precum și celelalte elemente din grupa V-a și a VI-a) avînd presiuni de vapori suficient de mari pot fi transportate ușor în reactor în formă de elemente (sau complecși). Problema volatilizării Si (sau Ge) s-a rezolvat pe baza observației că presiunea de vapori a Si crește de multe ordine de mărime în prezența vaporilor unui element din grupa a VI-a, (de exmplu Te), datorită formării unui compus gazos intermediar.

Scanned with OKEN Scanner

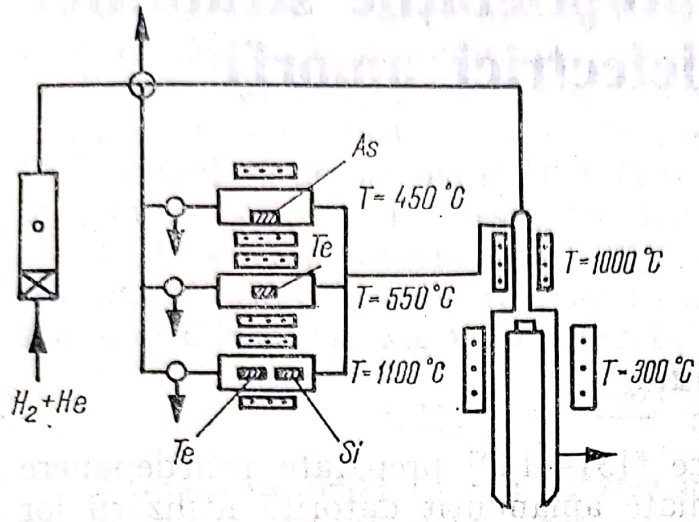


Fig. 11.13. Sistem de depunere chimică din vapori a straturilor de calcogenuri amorfe (sticle Si—Te—As) pe substraturi de safir.

Sistemul de depunere chimică din vapori a straturilor de calcogenuri sticloase (fig. 11.13) constă din trei cuptoare în care se volatilizează sursele de As, Te și Te+Si, o cameră de amestecare și o cameră de depunere.

Depuneri de straturi subțiri uniforme s-au realizat pe substraturi de safir menținute la circa 300°C, temperaturile surselor fiind de T (As) = 455°C, T (Te) = 560°C, respectiv T(Te—Si) = 445°C și 1 080°C temperatura camerei de amestecare = 980°C. Compoziția calcogenurilor este variabilă (10—40% Si, 40—75% As și 10—45% Te), indicele de refracție fiind cuprins în domeniul 3,4—3,6. În vederea obținerii de straturi cu proprietăți gradate, compoziția poate fi variată în timpul creșterii straturilor. Straturile de calcogenuri obținute prin DCV sînt, din punct de vedere optic și structural, echivalente celor obținute prin alte metode.

12. Prepararea și proprietățile straturilor subțiri de dielectrici amorfi

12.1 Straturi subțiri de oxizi

Straturile subțiri dielectrice [131—140] preparate prin depunere chimică din vapori au fost studiate amănunțit datorită utilizării lor pe scară largă în tehnologia semiconductoarelor pentru mascarea difuziei dopanților în semiconductoare, pentru fabricarea componentelor active și pasive, pentru izolarea electrică dintre diferite componente și pentru pasivarea suprafeței dispozitivelor. În prezent, cel mai utilizat dielectric în dispozitivele cu siliciu este bioxidul de siliciu (SiO_2). Totuși straturile de SiO_2 prezintă o porozitate structurală crescută care conduce la pătrunderea anumitor impurități și la migrarea unor ioni prin aceste straturi. De aceea, s-a căutat înlăturarea acestor, dezavantaje prin utilizarea altor straturi dielectrice ca sticle silicatice, Al_2O_3, TiO_2, Nb_2O_5, ZrO_2, HfO_2, Si_3N_4, BN, polimeri etc.

12.1.1. Depuneri de bioxid de siliciu

Bioxidul de siliciu este în prezent materialul izolator cel mai utilizat în tehnologia semiconductoarelor și circuitelor integrate datorită proprietăților lui dielectrice și pasivante bune, capacității lui de blocare a difuziei adecvată în multe cazuri și ușurinței cu care poate fi corodat selectiv, folosind tehnicile fotolitografice uzuale [131—134]. Dacă substratul este chiar o plachetă de siliciu, stratul de SiO_2 poate fi crescut prin oxidare termică în oxigen uscat sau umed. Totuși folosirea unei metode de depunere din fază de vapori, oferă o serie de avantaje importante cum ar fi: posibilitatea acoperirii altor materiale; evitarea limitărilor de grosime și timp impuse de oxidarea termică; eliminarea consumului de material din substrat ce conduce la o degradare a suprafeței; posibilitatea depunerii stratului de SiO_2 la o temperatură scăzută peste structuri de dispozitive sau circuite realizate din materiale care la temperaturile înalte ale oxidării termice (1000°C; ar reacționa, ar difuza sau s-ar alia într-un mod nedorit; posibilitatea preparării unor straturi de oxid dopate (borosilicat de aluminiu etc.) sau mixte (oxinitrură de siliciu etc.), care oferă proprietăți dielectrice, pasivante, de mascare, termice sau difuzante îmbunătățite.

Scanned with OKEN Scanner

Metodele de formare ale straturilor de SiO_2 se împart în: procese ce se desfășoară la presiunea normală de o atmosferă, care se realizează în două variante, la temperatură scăzută ($< 500°C$) sau la temperaturi ridicate (600—1000°C) și procese la presiune joasă în care sînt cuprinse DCV stimulată de plasmă și DCV la presiune scăzută, care se realizează la temperaturi scăzute respectiv temperaturi ridicate.

DCV la temperaturi scăzute și presiune normală, în prezent metoda cea mai utilizată de obținere a straturilor de SiO_2, se bazează pe reacția silanului diluat cu oxigen în exces într-un gaz diluant (N_2 etc.):

$$SiH_4 + O_2 \xrightarrow{<500°C} SiO_2 + 2H_2 \qquad (12.1)$$

Reacția de depunere pe substraturi de Si încălzite la 250—500°C are loc printr-un mecanism eterogen complex cu participarea radicalilor liberi. Nucleația omogenă în fază gazoasă care reduce randamentul procesului și constituie o sursă de contaminare poate fi suprimată folosind debite mari de gaz purtător, temperaturi minime și răcirea suficientă a pereților reactorului.

Reactoarele DCV ce asigură obținerea unor straturi de calitate superioară, uniforme în ce privește grosimea și compoziția, prezentînd un număr minim de defecte structurale ca micropori și particule contaminante pot fi clasificate după caracteristicile de curgere și principiul de lucru, în patru categorii principale (fig. 12.1 *A*) reactoare cu

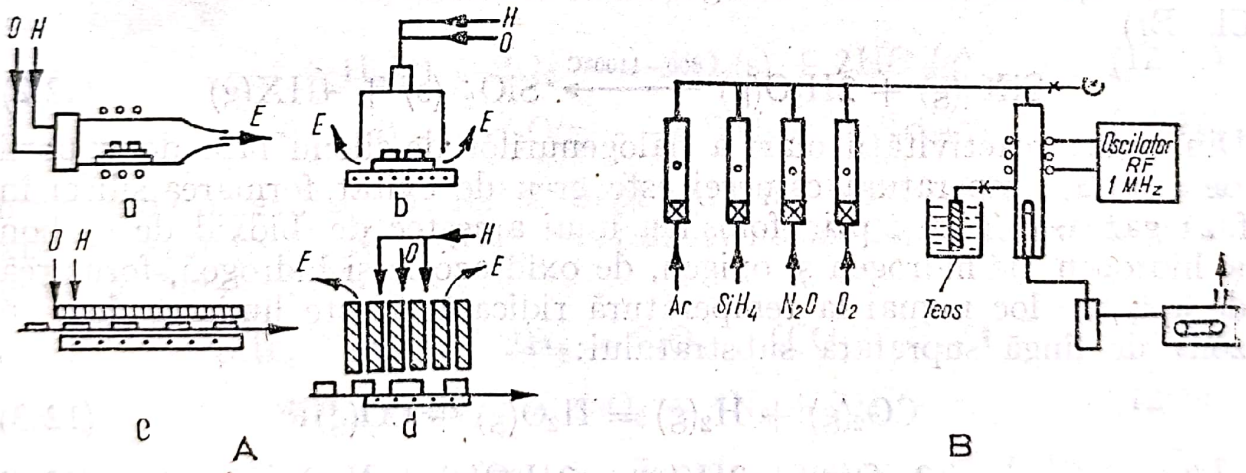


Fig. 12.1. Instalații de depunere chimică din vapori a straturilor subțiri de SiO_2:
A — la temperaturi joase și presiune normală: *a* — reactorul orizontal încălzit inductiv; *b* — reactorul clopot rotativ încălzit rezistiv; *c* — reactor cu sistem de dispersare pe suprafață mare a gazelor reactante, încălzit rezistiv; *d* — reactor cu sistem de duze cu debit laminar, încălzit rezistiv; $O = O_2 + N_2$; $H = SiH_4 + N_2 \pm PH_3$ (B_2H_6); *E* = gaze reziduale.
B — la temperaturi joase prin descărcare luminescentă în radiofrecvență în sistemele $SiH_4 — N_2O$ și TEOS — O_2.

curgerea gazului prin dizlocuire, cu tub orizontal, destinate prelucrării loturilor de plachete; reactoare verticale tip clopot cu platan rotativ încălzit rezistiv, destinate loturilor de plachete; reactoare de prelucrare continuă ce folosesc gaze preamestecate distribuite pe substraturi prin-

tr-un sistem de dispersie de suprafață mare și reactoare de prelucrare continuă în care gazele (oxigen și hidruri diluate în azot) sînt introduse deasupra substraturilor printr-un sistem de duze.

Viteza de creștere și proprietățile straturilor de SiO_2 și de sticle silicatice obținute prin DCV la temperatură scăzută și presiune normală în sistemul $SiH_4—O_2—N_2$ dopant sînt dependente de: temperatura substratului, raportul O_2/hidrură, raportul SiH_4/PH_3 sau SiH_4/B_2H_6, debitul SiH_4, tipul gazului de diluare și debitul acestuia, geometria reactorului, temperatura pereților reactorului, impuritățile din sistem, adaosurile de gaze, starea suprafeței substratului, principiul de funcționare a reactorului.

DCV stimulată de plasmă (descărcarea luminescentă în radiofrecvență) permite depunerea straturilor de SiO_2 chiar la temperatura camerei, folosind unul din sistemele $SiH_4 + N_2O$, $SiH_4 + O_2$ sau $Si(OC_2H_5)_4 + O_2$ (fig. 12.1, *B*). Totuși este indicată utilizarea unei temperaturi minime a substratului de circa 250°C pentru evitarea încorporării moleculelor de apă rezultate din oxidarea silanului sau a altor produși secundari de reacție ca CO_2, CO, H_2 ce apar la oxidarea tetraetilortosilicatului.

DCV la presiune normală și temperaturi ridicate se realizează prin următoarele reacții; reacția de oxidare sau de hidroliză a halogenurilor de siliciu, transport chimic, reacția de piroliză a oxisilanilor, reacția de oxidare sau de hidroliză a silanului.

Reacția de hidroliză a halogenurilor de siliciu poate fi scrisă (X = F, Cl, Br)

$$SiX_4(g) + 2H_2O(g) \xrightarrow{800-1100°C} SiO_2\ (s) + 4HX(g) \qquad (12.2)$$

Din cauza reactivității mari a halogenurilor de siliciu față de vaporii de apă la temperatura camerei este greu de evitat formarea silicei în fază gazoasă. Totuși prin folosirea unui amestec de bioxid de carbon și hidrogen, de hidrogen și oxigen, de oxid azotic și hidrogen, formarea de apă are loc numai la temperatură ridicată și este limitată doar în zona de lîngă suprafața substratului:

$$CO_2(g) + H_2(g) = H_2O(g) + CO(g) \qquad (12.3)$$

$$2NO(g) + 2H_2(g) = 2H_2O(g) + N_2g) \qquad (12.4)$$

$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g) \qquad (12.5)$$

Reacțiile de oxidare ale halogenurilor cu O_2, CO_2, N_2O etc. necesită temperaturi mai mari decît cele de hidroliză:

$$SiX_4 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2X_2 \qquad (12.6)$$

$$SiX_4 + 2N_2O \longrightarrow SiO_2 + 2N_2 + 2X_2 \qquad (12.7)$$

$$SiX_4 + 2CO_2 \longrightarrow SiO_2 + 2CO + 2X_2 \qquad (12.8)$$

Scanned with OKEN Scanner

Metoda transportului chimic se bazează pe reacția reversibilă dintre silice și acidul fluorhidric (sau acid bromhidric):

$$SiO_2(s) + 4HF(g) \rightleftharpoons SiF_4(g) + 2H_2O(g) \qquad (12.9)$$

Dacă temperatura crește, echilibrul reacției este deplasat spre formarea SiO_2, astfel HF este capabil să transporte silicea din regiunea sursei aflată la temperatură scăzută pe substraturile aflate la temperaturi ridicate (400—600°C).

Depunerile prin piroliza compușilor organici ai siliciului (alcooxisilani) au loc pe baza reacției:

$$Si(OC_2H_5)_4 \xrightarrow{750°C} SiO_2 + 4C_2H_4 + 2H_2O \qquad (12.10)$$

unde $Si(OC_2H_5)_4$ este tetraetoxisilanul (tetraetilortosilicatul), cel mai utilizat compus organic al siliciului. Straturile de SiO_2 formate din TEOS sau alte metode pot prezenta caracteristici îmbunătățite (densitate, indice de refracție, viteză de corodare, constantă dielectrică, spectre de absorbție IR, eficiență de pasivare), apropiate de cele ale SiO_2 crescut termic, dacă sînt densificate prin tratament termic în abur la 800°C. Acest tratament crește indicele de refracție și densitatea, scade viteza de corodare prin înlăturarea grupărilor OH și a umezelei din oxid.

Reacțiile de oxidare și hidroliză ale silanului permit obținerea de straturi necontaminate de produși secundari de reacție sau de impurități organice:

$$SiH_4(g) + 2O_2 \longrightarrow SiO_2(s) + 2HO_2(g) \qquad (12.11)$$

$$SiH_4(g) + 2H_2O(g) \longrightarrow SiO_2(s) + 4H_2(g) \qquad (12.12)$$

În afară de oxigen se pot folosi drept oxidanți bioxidul de carbon sau oxizii de azot (N_2O, NO, NO_2), reacțiile avînd loc în domeniul de temperatură 700—1 100°C:

$$SiH_4 + 6CO_2 + 2H_2 = SiO_2 + 6CO + 4H_2O \qquad (12.13)$$

$$SiH_4 + 4N_2O = SiO_2 + 4N_2 + 2H_2O \qquad (12.14)$$

Reacțiile de oxidare și hidroliză ale silanului ca și cele ale halogenurilor de siliciu ($SiCl_4$, $SiBr_4$) și ale diclorosilanului (SiH_2Cl_2) se realizează uzual în reactoare orizontale, cilindrice sau clopot (fig. 12.2).

DCV la presiune scăzută a straturilor de SiO_2 se realizează utilizînd atît reactanți organici, cît și anorganici. Depunerile au loc prin piroliza tetraetoxisilanului la 650—800°C și $p \approx 1$ torr cu sau fără adaos de oxigen sau din amestecuri SiH_4—N_2O—N_2, SiH_2Cl_2—N_2O la 800—900°C și SiH_4—O_2—N_2 la 400—500°C.

Straturile de SiO_2, obținute mai ales prin procesele de temperatură scăzută la presiune normală sau prin procesele de temperatură înaltă

Scanned with OKEN Scanner

la presiune normală și scăzută, sînt pure și lipsite de defecte structurale, avînd valori ale densității (2,1 g/cm)^3, indicelui de refracție (1,45), constantei dielectrice (3,8), vitezei de corodare (10 Å/s în corodantul P), maximului de absorbție IR ($\nu_{Si-O2} = 1060$ cm^{-1}), densități de sarcină interfacială ($<10^{11}$ cm^{-2}) adecvate utilizării la fabricarea dispozitivelor semiconductoare. De asemenea, straturile de SiO_2 împiedică difuzia B, P, As în Si, a As și Sb în Ge, a Zn și Cd în Ga As, iar straturile de SiO_2 dopate cu B, P, As, Zn servesc drept surse de difuzie utile în special în cazul cînd semiconductorul (GaAs) este instabil la temperaturile mari necesare pentru difuzia convențională. Dezavantajele principale ale straturilor de SiO_2, cum ar fi difuzia și migrarea impurităților, pot fi reduse considerabil prin doparea acestora cu fosfor sau prin depunerea unui strat de pasivare secundară (Si_3N_4 etc.).

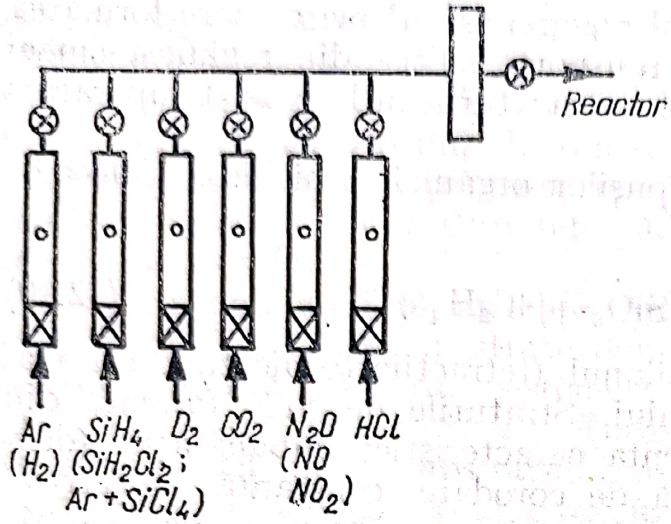


Fig. 12.2. Schema instalației de depunere a straturilor subțiri de SiO_2 la temperatură înaltă din reacțiile de oxidare ale SiH_4 ($SiCl_4$ sau SiH_2Cl_2) cu diverși agenți oxidanți (CO_2, $CO_2 + H_2$, N_2O, NO, NO_2, O_2, H_2O etc.).

Straturile de SiO_2 pot fi folosite drept componentă structurală permanentă a unui dispozitiv sau pot fi folosite temporar în timpul procesului de fabricare a dispozitivului. Aplicațiile straturilor de SiO_2 drept component permanent al dispozitivului semiconductor sînt următoarele: izolare dielectrică, pasivarea și stabilizarea suprafeței semiconductorului, pasivarea joncțiunilor funcționînd la tensiuni înalte, etanșarea ermetică a miniplachetelor ce conțin dispozitivul semiconductor, protecția suprafeței dispozitivului, protecția mecanică și chimică a interconexiunilor metalice, protecția contra componentelor de încapsulare în plastic, izolare între diferitele nivele ale metalizării cu straturi multiple, barieră contra difuziei ionilor, protecție față de acțiunea radiațiilor, dielectric de poartă în structurile MOS, element de capacitate. Aplicațiile straturilor de SiO_2 drept element temporar de fabricație sînt: sursă de difuzie solid — solid, mască de difuzie a dopanților, mască de corodare chimică, strat de oprire a corodării chimice, strat de control al corodării în vederea obținerii înclinării dorite a treptelor, captor de contaminați ionici, captor de precipitate metalice.

Straturile de SiO_2 termic și depus servesc la fabricarea dispozitivelor de tensiune înaltă, de putere și tensiune înaltă, a tranzistorilor bipolari *npn* și *pnp* a tranzistorilor cu efect de cîmp, a circuitelor inte-

Scanned with OKEN Scanner

grate bipolare, a circuitelor integrate MOS și SOS, a unor dispozitive semiconductoare pentru microunde și a unor dispozitive optoelectronice.

12.1.2. Depuneri de sticle silicatice

Sticlele silicatice sînt compuși binari sau ternari ai bioxidului de siliciu cu alți oxizi ca P_2O_5, B_2O_3, As_2O_3, Al_2O_3 etc. Straturile subțiri de sticle silicatice se obțin în principal prin depuneri la temperatură scăzută și presiune normală și prin depuneri la temperatură înaltă și presiune scăzută [135].

În primul caz depunerile au loc la temperaturi de 300—500°C în sistemul $SiH_4—O_2—N_2$ la care se adaugă B_2H_6, PH_3, AsH_3 etc., folosind instalațiile din fig. 12.1. Spectroscopia de infraroșu arată că sticlele fosfosilicatice, borosilicatice, arsenosilicatice etc. obținute nu sînt amestecuri fizice de oxizi, ci compuși chimici cu compoziție variabilă $(SiO_2)_{1-x}(P_2O_5)_x$ etc.

DCV la presiune scăzută a permis prepararea de straturi silicatice binare sau oxizi dopați în special sticle de fosfosilicat, borosilicat și arsenosilicat. Sticlele de fosfosilicat s-au obținut din copiroliza oxidativă a terapropoxisilanului, $(C_3H_7O)_4Si$, trimetilfosfatului $P(CH_3O)_3$ cu azot drept gaz purtător și cu adaos de oxigen la $T = 750$°C și $p = 0{,}5$ torr. un sistem similar folosește TEOS drept sursă de siliciu. Depunerile s-au realizat, de asemenea, din $SiH_4—O_2—PH_3$ la 450°C și $SiH_2Cl_2—O_2—PH_3$ la 600—700°C la presiuni de circa 0,5 torr. Sticlele de borosilicat s-au obținut din tetrapropoxisilan, tripropilborat $B(C_3H_7O)_3$, oxigen și azot la 750°C și 0,5 torr, iar sticlele de arsenosilicat s-au preparat din sistemul $SiH_4—AsH_3—O_2—N_2$ la 500°C și 0,5 torr.

Alte metode de presiune normală ca: hidroliza concomitentă a unei halogenuri de Si($SiCl_4$) și a unei halogenuri sau oxihalogenuri a dopantului ($POCl_3$) în mediu de CO_2 și H_2; transportul chimic al sticlei de Pyrex ce conține circa 10% bor cu $HF—H_2O$, depuneri din TEOS+ $AsCl_3$ (500°C), TEOS + tripropilborat + Ar (700°C) sau TEOS + trimetilfosfat sînt folosite într-o măsură mai mică la obținerea sticlelor silicatice binare.

Alte sticle mixte ca aluminosilicatul și boroaluminosilicatul se obțin de exemplu din sistemul $SiCl_4—CO_2—H_2—AlCl_3$ (900°C) sau din TEOS și trietilaluminiu (350°C) respectiv din TEOS—TEA — triizopropilborat (300—500°C).

Straturile subțiri de sticle silicatice servesc ca: înveliș de pasivare secundară a dispozitivelor semiconductoare; surse de difuzie a B, P și As în semiconductoare; înveliș de protecție mecanică a structurilor

semiconductoare; strat captor de ioni ai metalelor alcaline (în special sticla fosfosilicatică), drept dielectric (în sistemele cu metalizări multiple, între siliciu policristalin și stratul metalic de deasupra etc.).

12.1.3. Depuneri de oxid de aluminiu

Straturile subțiri de Al_2O_3 se pot prepara prin depunere chimică din vapori la presiune normală, prin DCV la presiune scăzută și prin DCV stimulată de plasmă [136, 137].

Depunerile la presiune normală se bazează pe următoarele procese: hidroliza $AlCl_3$ cu aburi sau cu $H_2 + CO_2$ (800°C) sau a $AlBr_3$ cu NO la 900°C; transportul chimic al Al_2O_3 cu HCl; piroliza izopropoxidului de aluminiu, $Al(OC_3H)_3$ într-o atmosferă inertă, oxidantă sau reducătoare (400°C); piroliza trietoxidului de aluminiu, $Al(OC_2H_5)_3$, la 550°C; oxidarea trietilaluminiului, $Al(C_2H_5)_3$, trimetilaluminiului, $Al(CH_3)_3$ sau trizobutilaluminiului la 250—500°C cu oxigen sau la 650°C (cu N_2O. Reacțiile chimice corespunzătoare sînt:

$$2AlCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 6HCl \qquad (12.15)$$

$$2AlCl_3(g) + 3H_2(g) + 3CO_2(g) = Al_2O_3(s) + 6HCl(g) + 3CO(g) \qquad (12.16)$$

$$Al_2O_3(s) + 6HCl(g) \longrightarrow 2AlCl_3(g) + 3H_2O(g) \qquad (12.17)$$

$$2Al(C_2H_5)_3 + 21O_2 \longrightarrow Al_2O_3 + 12CO_2 + 15H_2O \qquad (12.18)$$

Depunerile la presiune scăzută au loc în sistemul $AlCl_3—NO—H_2$ în condițiile $T = 900°C$, $P = 10$ torr sau din $Al(OC_3H_7)_3—N_2$ la 700—800°C și 10 torr. Depunerile prin descărcare luminescentă utilizează sistemul $AlCl_3—O_2$.

Instalațiile principale de depunere a straturilor de Al_2O_3 și de oxinitrură de aluminiu (din sistemul $AlCl_3—NH_3—CO_2—H_2$) sînt prezentate în fig. 12.3.

Straturile aderente, transparente și pure de Al_2O_3 au următoarele proprietăți: densitate $\rho = 3{,}8$ g/cm³, indice de refracție $n = 1{,}62$, constanta dielectrică $\varepsilon = 7{,}5$, cîmpul de străpungere $E_s = 3 \times 10^6$ V/cm, viteză de corodare în H_3PO_4 85% la 180°C = 120 Å/min. absorbția IR ($\nu_{Al-O} = 700$ cm^{-1}), densitatea de sarcină interfacială $Q \approx 10^{12}$/cm².

Superioritatea Al_2O_3 față de SiO_2 constă în aceea că straturile de alumină au constantă dielectrică, și densitate mari o rezistență la radiații, o impermeabilitate la difuzia impurităților și o capacitate de a împiedica migrarea ionilor mai mari.

Scanned with OKEN Scanner

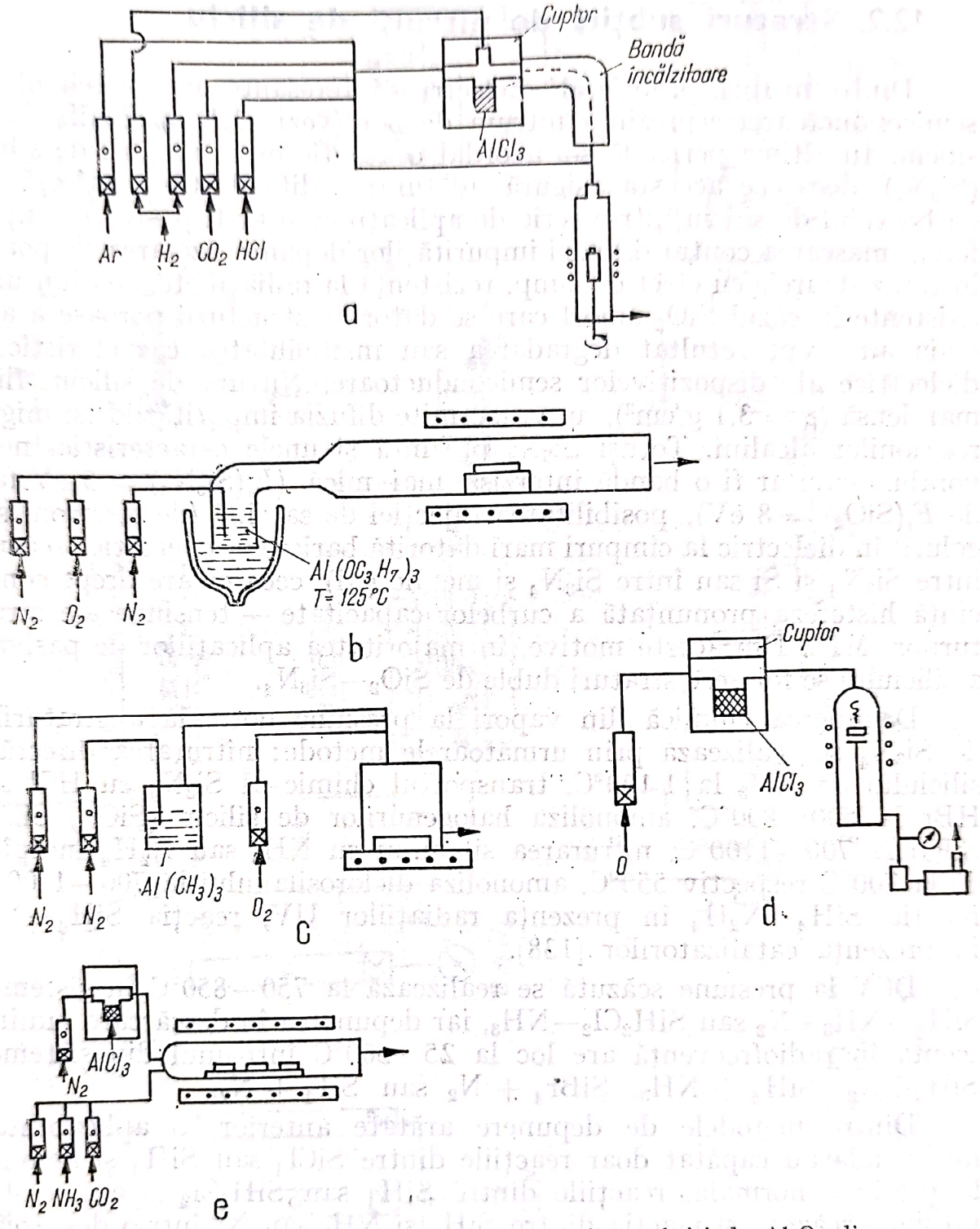


Fig. 12.3. Instalații de depunere a straturilor subțiri de Al_2O_3 din:
a — $AlCl_3$—CO_2—H_2, într-un reactor vertical încălzit inductiv; *b* — Al $(OC_3H_7)_3$ — O_2 într-un reactor încălzit rezistiv; *c* — $Al(CH_3)_3$ — O_2 într-un reactor clopot încălzit la temperaturi joase (< 500°C); *d* — descărcare luminescentă în $AlCl_3$—O_2 precum și *e* — a straturilor de $Al_xO_yN_z$ din $AlCl_3$ — NH_3—CO_2.

Principalele aplicații ale straturilor de Al_2O_3 sînt: pasivant pentru dispozitivele bipolare, izolator dielectric, material rezistent la radiații ionizante, izolator de poartă pentru dispozitive monopolare, mască de difuzie, element de memorie.

Scanned with OKEN Scanner

12.2. Straturi subțiri de nitrură de siliciu

Dintre nitruri, proprietăți dielectrice interesante pentru tehnologia semiconductoarelor prezintă nitrura de bor (vezi 11.5.2.) și nitrura de siliciu. În ultima perioadă s-a acordat o atenție mare nitrurii de siliciu (Si_3N_4), deoarece aceasta asigură înlăturarea dificultăților întîmpinate cu bioxidul de si.iciu într-o serie de aplicații cum ar fi pasivarea suprafeței, mascarea contra difuziei impurităților dopante, izolarea de poartă în tranzistoarele cu efect de cîmp, rezistența la radiații etc. Neajunsurile existente în cazul SiO_2 amorf care se datoresc structurii poroase a acestuia au drept rezultat degradarea sau instabilitatea caracteristicilor dielectrice ale dispozitivelor semiconductoare. Nitrura de siliciu, fiind mai densă ($\rho = 3{,}1$ g/cm^3), nu va permite difuzia impurităților și migrarea ionilor alcalini. Totuși Si_3N_4 prezintă și unele caracteristici nefavorabile cum ar fi o bandă interzisă mai mică ($E_i(Si_3N_4) = 5$ eV față de $E_i(SiO_2) = 8$ eV), posibilitatea injecției de sarcină (de electroni sau goluri) în dielectric la cîmpuri mari datorită barierelor energetice scăzute între Si_3N_4 și Si sau între Si_3N_4 și metale (Al), ceea ce are drept consecință histereza pronunțată a curbelor capacitate — tensiune ale structurilor MIS. Din aceste motive, în majoritatea aplicațiilor de pasivare a siliciului se folosesc straturi duble de SiO_2—Si_3N_4.

Depunerea chimică din vapori la presiune normală a straturilor de Si_3N_4 se realizează prin următoarele metode: nitrurarea directă a siliciului cu NH_3 la 1 100°C, transportul chimic al Si_3N_4 cu HCl sau HBr la 500—800°C, amonoliza halogenurilor de siliciu ($SiCl_4$, $SiBr_4$, SiF_4) la 700—1100°C, nitrurarea silanului cu NH_3 sau N_2H_4 începînd de la 700°C respectiv 550°C, amonoliza diclorosilanului la 700—1100°C, reacția SiH_4—N_2H_4 în prezența radiațiilor UV, reacția SiH_4—NH_3 în prezența catalizatorilor [138].

DCV la presiune scăzută se realizează la 750—850°C în sistemele SiH_4—NH_3—N_2 sau SiH_2Cl_2—NH_3, iar depunerea în descărcare luminescentă în radiofrecvență are loc la 25—500°C într-unul din sistemele SiH_4+N_2, $SiH_4 + NH_3$, $SiBr_4 + N_2$ sau $SiI_4 + N_2$.

Dintre metodele de depunere arătate anterior, o aplicabilitate industrială au căpătat doar reacțiile dintre $SiCl_4$ sau SiH_4 și amoniac la presiune normală, reacțiile dintre SiH_4 sau SiH_2Cl_2 și amoniac la presiune scăzută și reacția dintre SiH_4 și NH_3 sau N_2 într-o descărcare luminescentă (fig. 12.4):

$$3SiCl_4 + 4NH_3 = Si_3N_4 + 12HX \qquad (12.19)$$

$$3SiH_4 + 4NH_3 = Si_3N_4 + 12H_2 \qquad (12.20)$$

$$3SiH_2Cl_2 + 4NH_3 = Si_3N_4 + 6HCl + 6H_2 \qquad (12.21)$$

$$3SiH_4 + 2N_2 = Si_3N_4 + 6H_2 \qquad (12.22)$$

Scanned with OKEN Scanner

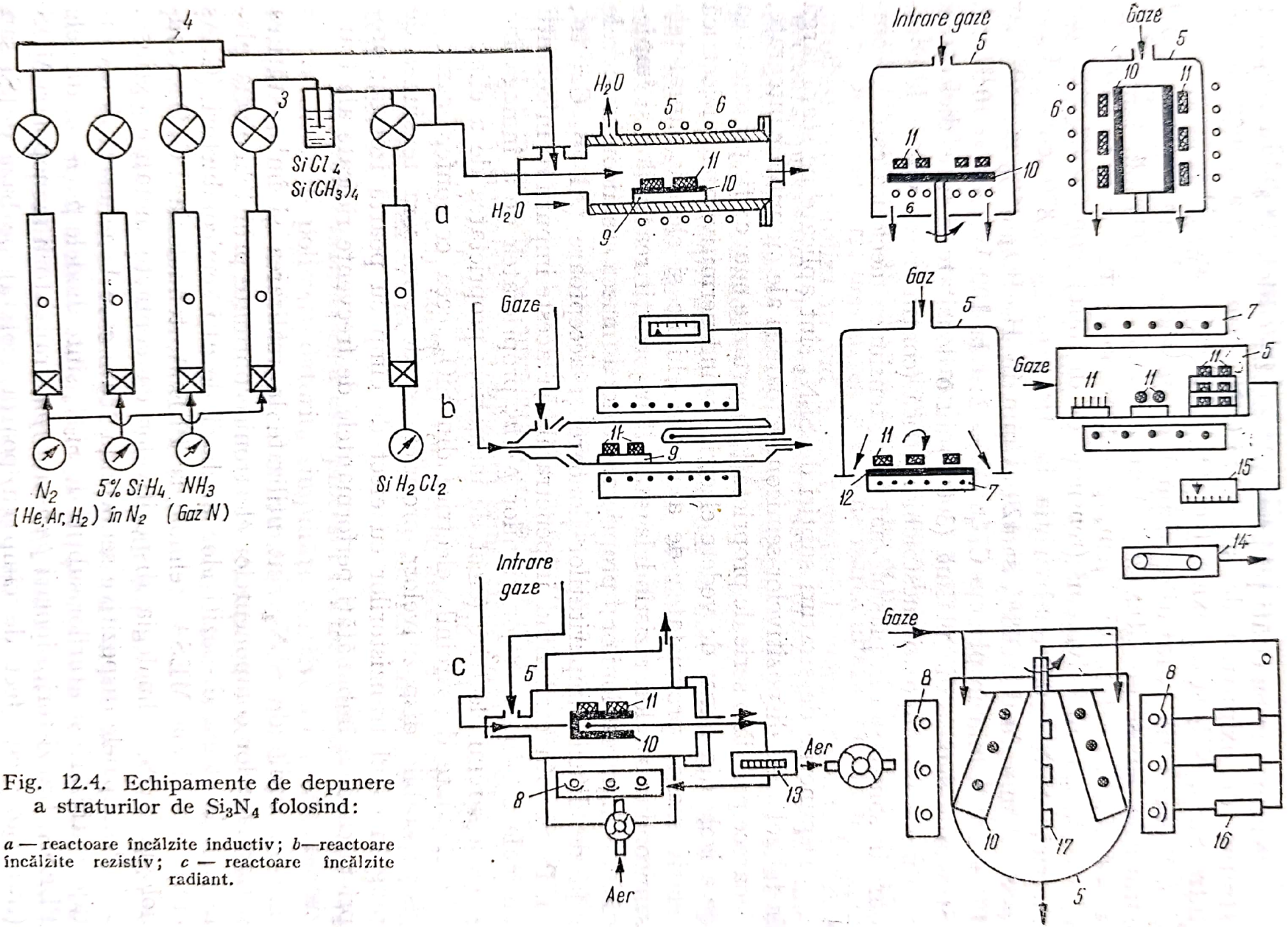


Fig. 12.4. Echipamente de depunere a straturilor de Si_3N_4 folosind:

a — reactoare încălzite inductiv; *b*—reactoare încălzite rezistiv; *c* — reactoare încălzite radiant.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a îmbunătăți proprietățile electrice ale Si_3N_4 s-au preparat straturi de oxinitrură de siliciu $Si_xO_yN_z$ prin reacția concomitentă între SiH_4, NH_3 și un oxidant ca O_2, CO_2, N_2O sau NO.

Proprietățile straturilor depind de metoda de preparare. Astfel straturile depuse pirolitic (700°C) au $d = 2{,}8...3{,}1$ g/cm³, $n = 2{,}0...2{,}1$, $\varepsilon = 6...7$, $E_s = 1 \times 10^7$ V/cm, $\rho = 10^{15}$ ohm · cm, $\alpha = 4 \times 10^{-6}$/°C, $T = 1{,}2...1{,}8 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² (tensiune de dilatare), compoziție stoichiometrică Si/N = 0,75, absorbția în IR la $\nu_{Si-N} = 870$ cm^{-1}, $V_c = 80$ Å/min în HF 48% și 120 Å/min în H_3PO_4 85% la 180°, iar $V_c = 200$ Å/min în plasma CF_4: O2 = 2: 1 la 100 W, Nss = 10^{12}/cm². Straturile depuse din plasmă (300°C) au o densitate și tărie dielectrică mai mică, o compoziție nestoichiometrică (conțin și H), viteze de corodare în soluții sau în plasmă mai mari, tensiunea mecanică este de comprimare.

Depunerile de straturi subțiri de Si_3N_4 sînt aplicate pe scară largă în tehnologiile dispozitivelor semiconductoare și ale circuitelor integrate, deoarece posedă o serie de proprietăți importante cum ar fi: proprietatea de a izola din punct de vedere electric, avînd permitivitatea dielectrică relativ mare; proprietatea de a pasiva chimic și electric suprafețele semiconductoarelor rezistînd la atacul majorității reactivilor și împiedicînd migrarea ionilor; proprietatea de a masca semiconductoarele față de difuzia impurităților donoare și acceptoare (Al, B, Ga, In, Si, P, Sb, Zn etc.) fiind impenetrabilă la aceste impurități în condiții normale de difuzie a joncțiunilor p—n; proprietatea de a înmagazina și ceda sarcini electrice (efect de memorie); proprietatea de a elimina efectele date de sarcinile electrice din SiO_2, ceea ce conferă caracteristici stabile dispozitivelor; proprietatea de a micșora tensiunea de prag în cazul tranzistorilor cu efect de cîmp cu poartă izolată; proprietatea de a îmbunătăți performanțele de frecvențe ridicate ale tranzistoarelor.

Straturile de Si_3N_4 sînt utilizate la realizarea și îmbunătățirea performanțelor componentelor electronice obținute prin tehnologia planară, tehnologia dispozitivelor pe bază de alți semiconductori (GaAs etc.), tehnologia MESA, tehnologia PLESA, tehnologia LOCOS, tehnologia MOS, tehnologia dispozitivelor cu contacte metalice extinse.

Principalele dispozitive semiconductoare care beneficiază de avantajele utilizării straturilor subțiri de Si_3N_4 sînt: diodele p—i—n, diodele PLESA, tranzistorii bipolari pnp sau npn, tranzistorii monopolari MOS (tranzistori cu efect de cîmp cu poarta izolată) pe bază de Si sau GaAs, tranzistorii MESA, diode rectificatoare și tiristorii de putere, circuite integrate realizate prin tehnologia planară sau MOS.

Scanned with OKEN Scanner

12.3. Straturi subțiri de polimeri

Straturile subțiri de polimeri importante datorită utilizării drept materiale de încapsulare și dielectrici în microelectronică se pot obține prin mai multe metode. În afară de depunerea din polimerul masiv prin evaporarea termică convențională sau prin pulverizare în radiofrecvență, de depunerea din soluție se folosesc cu succes o serie de variante ale depunerii chimice din vapori cum ar fi: depunerea prin polimerizarea monomerului cu ajutorul unei descărcări în radiofrecvență sau curent alternativ de joasă frecvență; depunerea de straturi subțiri prin bombardarea cu electroni sau ioni a monomerului care se poate afla în faza gazoasă sau adsorbit pe suprafața substratului; depuneri prin iradierea suprafeței substratului cu lumină UV în prezența vaporilor de monomeri; depunerea și polimerizarea ulterioară a monomerilor produși prin piroliza în vid a unui material dimer adecvat. Energia necesară procesului de polimerizare este furnizată sub forma unei descărcări luminoase în radiofrecvență, de particule încărcate, de radiații sau de energie termică [139, 140].

Straturile subțiri polimerice, aplicabile în diverse domenii, îndeosebi în tehnologia electronică, trebuie să prezinte proprietăți mecanice, chimice și electrice adecvate ca: lipsa tensiunilor reziduale după formare; o deformare elastică sau plastică care să producă o tensiune suficientă încît să reziste deformărilor impuse de variațiile de temperatură; legături puternice la interfața cu substratul date de chemosorbția speciilor monomere pe suprafață, care permit obținerea unei acoperiri complete a suprafeței, unei adeziuni bune, unor straturi coerente fără goluri; rezistivitate electrică mare ($> 10^{10}$ ohm · cm), tărie dielectrică mare ($> 10^6$ V/cm), constante dielectrice adecvate (2,5—6), și factori de disipație scăzuți necesare pentru utilizarea drept dielectrici în capacitori.

Descărcarea luminescentă este procesul cel mai utilizat de obținere a straturilor de polimeri, datorită simplității relative a echipamentului, numărului foarte mare de specii monomere ce pot fi folosite, precum și posibilității de adaptare la modul de funcționare continuă. Totuși procesul este neselectiv, fiind dificil de controlat structura și de aici proprietățile stratului subțire obținut.

Parametrii experimentali care au un rol major în determinarea vitezei de depunere precum și a proprietăților straturilor subțiri polimerice sînt tipul monomerului, energia RF și presiunea. Un rol oarecum secundar îl prezintă tipul de reactor (tubular sau clopot), sistemul de cuplare al energiei RF (capacitiv sau inductiv) și frecvența. S-au investigat diverși monomeri ca alcani, alchene, alchine, substanțe aromatice și derivați ai acestora etc. Efectul monomerului este dat de

Scanned with OKEN Scanner

reactivitatea de formare a polimerului definită drept raportul dintre masa polimerului depus și masa inițială a monomerului. Monomerii se pot clasifica în două grupe depinzînd de variația presiunii (creștere sau scădere) observată la inițierea plasmei, creșterea presiunii este atribuită fragmentării moleculei de monomer. Presiunea influențează atît viteza de reacție, cît și proprietățile stratului. În unele sisteme s-a observat că viteza de polimerizare atinge un palier cu creșterea presiunii din reactor. Depinzînd de sistemul utilizat se observă, de asemenea, o creștere, o scădere sau o variație neînsemnată a vitezei de polimerizare cu energia RF.

Echipamentul utilizat pentru depunerea straturilor polimerice prin descărcare luminescentă (cuplare inductivă a plasmei) permite obținerea de straturi de polistiren, polidivinilbenzen etc. cu viteze de depunere de ordinul a 1000 Å/min (v. fig. 2.2).

Aplicațiile curente ale straturilor obținute prin polimerizare în plasma RF constau în obținerea straturilor dielectrice pentru dispozitive semiconductoare, straturi protectoare contra coroziunii sau oxidării membranelor cu permeabilitate selectivă, învelișurilor optice antireflectante, a ghidurilor de undă optice etc.

O variantă a polimerizării în plasmă o constituie *descărcarea luminescentă în curent alternativ de joasă frecvență*. Procedeul constă în plasarea unei perechi de electrozi într-o cameră de sticlă umplută cu vapori de monomer organic, între electrozi fiind inițiată o descărcare luminescentă în c.a., care are drept urmare polimerizarea monomerului și depunerea de straturi subțiri de polimeri pe electrozii de descărcare (metoda directă în care stratul este depus chiar pe suprafața electrodului de descărcare). O modificare o constituie așa-numita metodă indirectă, în care stratul este depus pe substratul plasat în atmosfera de descărcare. Viteza de depunere, precum și calitățile straturilor depus prin descărcare luminescentă în c.a. este influențată în principal de curentul de descărcare, presiunea gazului, frecvența descărcării,căderea de tensiune dintre electrozi. Metoda directă cît și cea indirectă s-au aplicat la depunerea de exemplu a straturilor de polistiren. Studiul proprietăților dielectrice ($\varepsilon = 3$, $n = 1{,}71$) ale polistirenului efectuate cu ajutorul structurilor metal-polimer-metal, precum și al proprietăților interfaciale ($N_{ss} = 10^{12}/\text{cm}^2$) utilizînd structuri metal-polimer-siliciu a arătat că aceste straturi pot fi utilizate drept straturi dielectrice pasivante ale siliciului.

Piroliza în vid constă în încălzirea monomerului la temperaturi relativ ridicate și presiuni scăzute ($< 0{,}1$ torr) ce conduce la polimerizarea acestuia și depunerea pe substratul aflat la temperatura camerei. Un exemplu îl constituie obținerea poli-*p*-xililenei

Scanned with OKEN Scanner

$(CH_2—C_6H_4—CH_2)_n$ cunoscută sub denumirea de parilenă din polimerizarea monomerului xilen sau a dimerului acestuia (di-*p*-xililen) la 600°C și 0,1 torr:

$$CH_3—C_6H_4—CH_3 \text{ [sau } (CH_2—C_6H_4—CH_2)_2] \xrightarrow[0,1 \text{ torr}]{600°C} CH_2—$$

$$—C_6H_4—CH_2 \xrightarrow[0,1 \text{ torr}]{30°C} (CH_2—C_6H_4—CH_2)\ n. \qquad (12.23)$$

Straturile de parilenă sînt polimeri lineari transparenți și incolori, utilizați drept agenți de încapsulare pentru diverse dispozitive semiconductoare asigurînd protecția completă față de vaporii de apă, o rezistență pînă la 175°C și menținerea neafectată a proprietăților electrice ale dispozitivului încapsulat.

Polimerizarea prin bombardament electronic (v. fig. 2.2) constă în evaporarea polimerului prin încălzire ușoară în vid înalt simultan cu supunerea substratului la un flux de electroni. Viteza de polimerizare depinde, în general, de presiunea gazului la suprafață și de temperatura substratului. Prin această metodă s-au obținut o serie de polimeri ai uleiului siliconic, stirenului, metacrilatului de metil, butadienei divinilbenzenului, rășinii epoxidice. Proprietățile dielectrice ale straturilor polimerice depuse prin bombardament electronic sînt deosebite de ale polimerului masiv corespunzător, datorită schimbării structurii ca urmare a energiei cinetice relativ mari a fluxului de electroni.

Fotopolimerizarea constă în obținerea straturilor subțiri prin procese fotolitice sub acțiunea radiațiilor ultraviolete (v. fig. 2.2).

Viteza de polimerizare este proporțională cu intensitatea luminii, cu presiunea parțială a monomerului și crește exponențial cu scăderea temperaturii substratului.

Prin metoda fotopolimerizării s-au obținut o serie de straturi subțiri cu proprietăți dielectrice adecvate utilizării drept izolatori în fabricarea de diverse dispozitive ca polimetilmetacrilat, polidivinilbenzenul, poliacroleina, polibutadiena etc. Procesele fotolitice se aplică pe scară largă la polimerizarea fotorezistilor (rășini naturale) utilizați la obținerea diverselor configurații în straturi subțiri. Astfel la iradierea UV a unui strat relativ gros de material fotorezist așezat anterior pe suprafața ansamblului strat subțire-substrat, porțiunile iradiate sînt transformate într-o substanță polimerică care este insolubilă în solventul stratului nesupus fotolizei. Se obține astfel o imagine pozitivă a configurației de iluminare UV, în urma tratării stratului expus cu solvent. Compoziția variabilă a rezistilor care conțin și diverși aditivi (catalizatori, stabilizatori, absorbanți de lumină) împiedică utilizarea acestora drept materiale izolante stabile.

Scanned with OKEN Scanner

13. Prepararea și proprietățile straturilor subțiri conductoare

13.1. Straturi subțiri metalice

Deși straturile metalice sînt preparate de obicei prin metodele evaporării în vid sau placării din soluție, totuși în multe cazuri este avantajoasă folosirea metodei depunerii chimice din vapori [141]. Într-adevăr DCV a straturilor metalice prezintă unele avantaje importante cum ar fi posibilitatea realizării depunerilor pe substraturi conductoare cît și neconductoare (sticlă, ceramică), realizarea de depuneri în locuri greu accesibile (de exemplu în orificii fine), depunerea unor metale refractare ca W, Mo, Ti, V greu de depus prin alte procedee. Dezavantajele constau în toxicitatea compușilor folosiți, în instabilitatea acestora în mediul ambiant, precum și în indisponibilitatea industrială a unor compuși. Compușii adecvați pentru DCV de metale trebuie să aibă o stabilitate suficientă la temperatura camerei astfel ca să nu aibă loc o descompunere prematură, o volatilitate suficientă pentru a putea fi transportați cu ușurință în reactor, o temperatură de descompunere sub punctul de topire al stratului și substratului, o reacție de descompunere cu formare de metal și de produși gazoși secundari care să se îndepărteze ușor, o toxicitate și cost scăzut pentru a putea fi utilizați pe scară industrială. Principalele clase de compuși adecvate pentru reacții de descompunere sau de reducere sînt: compuși anorganici simpli (hidruri, oxizi, nitruri, halogenuri, carbonili etc.) precum și compuși organometalici (alchili, arili și alcoxizi metalici, complecși ai acetilacetonei, ai diciclopentadionilului etc.). Metodele de obținere a straturilor metalice constau în piroliza sau reducerea unor compuși adecvați (carbonili, halogenuri etc.) precum și în diverse procese de transport care folosesc un agent de transport (ca iod etc.).

Prepararea straturilor metalice în aceeași aparatură folosită la creșterea straturilor epitaxiale de semiconductoare prezintă următoarele avantaje care se utilizează în fabricarea diodelor cu barieră Schottky: evitarea transferului substratului într-o altă instalație de depunere, înlăturînd astfel posibilitatea depunerii unui strat de oxid pe substrat; depunerea metalelor refractare poate fi efectuată la temperaturi scăzute;

Scanned with OKEN Scanner

înălțimea barierei Schottky poate fi reglată prin variația parametrilor de depunere. În acest mod s-au depus de pildă contacte de W, Mo și V pe siliciu prin reducerea cu H_2 a WF_6 (WCl_6), $MoCl_5$ și VCl_4.

Prin DCV s-au preparat atît straturi metalice simple (Al, Cu, Au, Ni, V, Cr, W, Mo, Ta, Ag, Pt, Sb, Bi, As, Be, Co, Hf, Zr, Fe, Pb, Nb, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Re, Th, Sn, Ti, V etc.) precum și aliaje metalice (aliaje Ni—Fe, Mo—W, și de V, Zr, Cr, Al etc.).

Aluminiul se prepară prin descompunerea termică a triizobutil aluminiului (TIBA) conform reacțiilor:

$$Al(C_4H_9)_3 \xrightarrow{125°C} AlH(C_4H_9)_2 + C_4H_8 \qquad (13.1)$$

$$AlH(C_4H_9)_2 \xrightarrow{260°C} Al + {}^3/_2H_2 + 2C_4H_8 \qquad (13.2)$$

Producerea de reacții secundare care impurifică depunerile cu carbon este evitată prin adăugare de propenă în exces:

$$Al(C_4H_9) \longrightarrow Al(CH_3)_3 + 3C_3H_6 \longrightarrow AlC + \ldots \qquad (13.3)$$

Straturile de Al nu sînt totuși satisfăcătoare pentru utilizarea în fabricarea dispozitivelor semiconductoare, deoarece la o concentrație scăzută de TIBA se obțin straturi netede de grosime optimă circa 1 000 Å dar de rezistivitate mare, iar la o concentrație mare de TIBA se obțin straturi cu suprafață rugoasă.

O altă metodă de obținere a straturilor subțiri de Al constă în piroliza trimetil Al (sau trietil Al) la o temperatură de 250—450°C [142].

Cuprul se poate depune prin următoarele metode: prin reducerea cu H_2 a clorurii cuproase, Cu_2Cl_2, la 500—700°C adăugînd HCl la gazul purtător pentru împiedicarea descompunerii premature; din formiat de Cu încălzit la 300°C; din acetilacetonat de Cu la 300—450°C. Descompunerea formiatului de Cu are loc conform reacției globale:

$$Cu(HCO_2)_2 \longrightarrow Cu + H_2 + 2CO_2 \qquad (13.4)$$

Aurul se depune prin descompunerea $AuCl_3$ la presiune scăzută la temperaturi ale substratului de 300—450°C:

$$2AuCl_3 \longrightarrow 2Au + 3Cl_2 \qquad (13.5)$$

Aderența straturilor la sticlă, cuarț sau ceramică este scăzută.

Nichelul depus din descompunerea tetracarbonilului de Ni la 250—300°C permite obținerea unor straturi netede de grosimi 1000—4 000 Å care prezintă aderență, conductivitate și rezistență la oxidare mai bună decît straturile preparate prin evaporare în vid:

$$Ni(CO)_4 = Ni + 4CO$$

Altă metodă se bazează pe descompunerea acetilacetonatului de Ni vaporizat la 160°C, preferabil la presiune redusă pe substraturi încălzite la 350—450°C.

Vanadiul se obține epitaxial pe Si (111) prin reducerea VCl_4 cu H_2 la 1 300°C, sau prin descompunerea diiodurii de vanadiu (VI_2) în vid la temperaturi înalte.

Cromul se depune în straturi de înaltă puritate prin reducerea cu H_2 a $CrCl_2$ sau a unei ioduri. Alte reacții utilizate sînt descompunerea carbonilului corespunzător, a compusului cicloheptatrienă crom tricarbonil $(C_7H_8)\,Cr(CO)_3$, sau piroliza dicumen cromului Cr $[C_6H_5CH(CH_3)_2]_2$ la 450°C.

De mare utilitate practică în obținerea acoperirilor rezistente la coroziune pe diverse materiale (fier, oțel etc.) sînt procesele de cromare care se bazează pe reacțiile de reducere cu H_2 sau de substituție a clorurii cromoase.

Scanned with OKEN Scanner

Wolframul s-a depus în formă de straturi subțiri pe substraturi de Si prin reducerea cu H_2 a WCl_6 la 650—1 250°C.

Deoarece aceste straturi sînt impurificate cu disiliciură de wolfram (WSi_2), iar WCl_6 tinde să se descompună prematur la temperaturile înalte necesare (1 000—2 000°C) este avantajoasă folosirea hexafluorurii de wolfram (WF_6) [143].

$$WF_6 + 3H_2 \longrightarrow W + 6HF \qquad (13.7)$$

Prin această metodă se obțin straturi de W la temperaturi scăzute ale substratului (350—650°C).

Instalația de depunere de W din sursă gazoasă (WF_6) sau solidă (WCl_6) este prezentată în fig. 10.1.

Alte metode se bazează pe descompunerea termică a $W(PF_3)_6$ sau a $W(CO)_6$.

Wolframul prezintă unele avantaje pentru metalizarea dispozitivelor cu siliciu. Proprietățile lui ca rezistența la diverse chimicale, duritatea, aderența la siliciu, rezistivitatea electrică și coeficientul de dilatare termică sînt satisfăcătoare pentru utilizările din domeniul microelectronicii. Straturile de W depuse cu ușurință prin metoda DCV îndeosebi din sistemul $WF_6—H_2$ pot fi aduse la configurația dorită prin corodare electrochimică sau prin corodare chimică în soluția alcalină de $K_3Fe(CN)_6$. Contactele W cu Si n^+ sau Si p^+ sînt ohmice.

Molibdenul s-a depus pe Si prin reducerea $MoCl_5$ cu hidrogen la 800—1 250°C, obținîndu-se ca și în cazul W impurificarea straturilor cu disiliciură policristalină [144].

Alte metode se bazează pe reducerea cu H_2 a MoO_2Cl_2 la 600—1 350°C, sau a $Mo(CO)_6$ la 300—900°C.

Straturile subțiri de Mo se utilizează la obținerea diodelor tip Schottky (pe Si tip n), drept măști de corodare sau de difuzie în tehnologia semiconductoarelor precum și ca elemente de interconectare în circuitele integrate și ca porți în structurile MOS.

Tantalul se depune pe substraturi de siliciu prin reducerea $TaCl_5$ cu H_2 la 800—1 200°C:

$$2\ TaCl_5 + 5\ H_2 \longrightarrow Ta + 10\ HCl \qquad (13.8)$$

Straturile de tantal se utilizează drept material conductor în circuitele integrate de înaltă stabilitate, bazate pe tehnologia straturilor subțiri de tantal. În aceste circuite Ta oxidat se folosește drept dielectric pentru capacitori, iar nitrura de tantal drept rezistor.

Argintul s-a depus pe Si prin reducerea de către substrat a AgF evaporată prin încălzire la 80—600°C:

$$Si + 4AgF \longrightarrow 4Ag + SiF_4 \qquad (13.9)$$

Metoda permite depunerea selectivă a Ag pe substraturi de siliciu acoperite parțial cu SiO_2 sau Si_3N_4.

Platina se depune chiar din vapori prin trei metode principale: piroliză acetilacetonatului de Pt în vid; reducerea dicarbonil diclorurii de Pt, Pt $(CO)_2Cl_2$ și piroliza în H_2 a trifluorofosfinei de Pt, Pt $(PF_3)_4$ [145].

Ultimul proces produce filme pure aderente de circa 100 Å pe diverse substraturi la 200—300°C. Capacitorii MOS utilizînd Pt drept metal iar dielectric SiO_2 sau Al_2O_3/SiO_2 prezintă o stabilitate bună cînd supuse tratamentului tensiune de polarizare — temperatură. Pt. obținută prin DCV și Si interdifuzează ușor cu formare de contacte ohmice sau de diodă Schottky avînd compoziția PtSi.

În tehnologia dispozitivelor și circuitelor integrate în stare solidă, straturile subțiri de Pt prezintă aplicații importante în contacte și sistemele de metalizare. Astfel straturile subțiri de Pt sînt folosite extensiv în procesarea dispozitivelor semiconductoare la fabricarea contactelor chimice și de diodă Schottky de siliciură de platină (PtSi), de asemenea Pt este metalul cel mai bun utilizat drept barieră la difuzie în schema de metalizare Ti—Pt—Au folosită în tehnologia contactelor extinse.

Metodele de depunere în vid (evaporarea cu tun electronic sau pulverizarea catodică) produc defecte în straturile izolante datorită radiațiilor (raze X, radiații UV depăr-

Scanned with OKEN Scanner

tat, electroni de energie înaltă) care modifică stabilitatea dispozitivelor unipolare (MOS) în timp ce DCV a Pt înlătură acest dezavantaj.

Straturile subțiri de Pt mai servesc la acoperirea unor materiale feroase, ecrane, obiecte de formă neregulată etc., cărora le conferă rezistență la coroziune sau activitate catalitică.

Antimoniul, bismutul și arsenul pot fi depuși prin reducerea cu hidrogen a vaporilor clorurilor lor sau prin descompunerea termică a hidrurilor respective.

Beriliul se obține prin reducerea vaporilor de iodură de beriliu, BeI_2, cu hidrogen, prin reducerea clorurii de beriliu $BeCl_2$ cu vapori metalici reducători (Na etc.), prin transferul Be metalic dintr-o regiune de temperatură înaltă într-o regiune de temperatură joasă pe baza reacției reversibile de transport chimic cu NaCl, sau prin piroliza compușilor organici ai Be.

Cobaltul se poate depune: prin piroliza acetilacetonatului de cobalt $Co(C_5H_7O_2)_2$, prin piroliza nitrozil tricarbonilului de cobalt, $CoNO(CO)_3$, prin reducerea cu hidrogen a vaporilor de CoI_2 sau prin piroliza bisciclopentadienil cobaltului.

Hafniul și zirconiul se pot obține prin descompunerea termică a iodurilor HfI_4 sau ZrI_4, în Ar, He, H_2 sau în vid la 1 200°C, a bromurilor la circa 1300°C prin reducerea bromurilor sau a clorurilor cu H_2 la 800—1 000°C.

Fierul se depune prin reducerea cu hidrogen a vaporilor de clorură ferică $FeCl_3$ la 650°C, prin descompunerea termică a iodurii feroase FeI_2 în vid la 1 100°C, folosind o temperatură de vaporizare de 500°C sau prin piroliza carbonilului de fier.

Plumbul se obține din piroliza la circa 400°C a tetrametil plumbului, $Pb(CH_3)_4$.

Niobiul se obține prin descompunerea termică sau reducerea cu hidrogen a pentaclorurii ($NbCl_5$).

Metalele din grupa platinei (Ru, Rh, Pd, Os, Ir) se obțin din descompunerea compușilor tip carbonil clorură $Ru(CO)_2Cl_2$, $Rh_2Cl_2O \cdot 3CO$, $Os(CO)_3Cl_2$, $Ir(CO)_2Cl_2$. În cazul Pd se utilizează acetilacetonatul de Pd. Compușii ciclopentadienil pot fi, de asemenea, utilizați la depunerea straturilor subțiri de metale platinice.

Reniul se obține prin descompunerea termică a unei cloruri ($ReCl_3$, $ReCl_6$, $ReCl_6$ sau $ReCl_6$) într-un gaz inert, prin descompunerea oxiclorurii de Re, $ReOCl_4$, la 1250—1 500°C în argon la presiunea atmosferică sau prin descompunerea carbonil halogenurilor de Re, $Re(CO)_5$ X, unde X = Cl, Br sau I.

Thoriul se depune prin descompunerea iodurii (ThI_4) vaporizată la 400°C.

Staniul se poate depune: prin piroliza alchililor sau alchil hidrurilor de staniu, de exemplu $(CH_3)_2H_2Sn$ sau $(C_2H_5)_3Sn_2$ la 540°C, prin reducerea vaporilor de clorură stanoasă ($SnCl_2$) sau clorură stanică ($SnCl_4$) cu hidrogen. Ultima metodă se folosește și la stanarea cuprului, aliajelor de cupru sau oțelului.

Titaniul poate fi depus prin descompunerea termică a iodurilor la 1 200—1 500°C sau prin reducerea cu hidrogen a tetrabromurii la 1 100—1 400°C.

Uraniul s-a obținut prin descompunerea termică a tetraiodurii de uraniu, formată prin încălzirea triiodurii de uraniu în prezența vaporilor de iod.

Aliajele metalice și compușii intermetalici pot fi preparate prin depunerea simultană a metalelor (de exemplu prin reducerea cu hidrogen a halogenurilor corespunzătoare) sau în unele cazuri prin reacția de dizlocuire (substituție) între o halogenură metalică și metalul de bază.

Metoda depunerii simultane s-a aplicat, de exemplu, în următoarele cazuri: aliajele de nichel — fier de tip Permalloy s-au depus în formă de straturi subțiri pe substraturi de sticlă prin piroliza amestecurilor de carbonili de fier și nichel. Straturile de Permalloy prezintă proprietăți magnetice adecvate pentru obținerea elementelor componente ale unui calculator. Aliajele de Mo—W se obțin prin reducerea cu hidrogen a MoF_6 și WF_6 la presiune scăzută și temperaturi mari. Aliajele de titan pot fi preparate prin depunerea simultană a metalelor, de exemplu din reducerea $TaBr_5$ și $TiBr_5$ cu H_2 la 1300°C. Similar se prepară aliajele cu Nb, Zr etc.

Scanned with OKEN Scanner

13.2. Straturi subțiri conductoare

În vederea realizării circuitelor integrate cu straturi subțiri prezintă o mare importanță depunerea de rezistori stabili cu zgomot redus. Această aplicație necesită materiale care prezintă o valoare mare a rezistenței stratului și o stabilitate bună la variațiile de temperatură și la îmbătrînire. Astfel de materiale sînt bioxidul de staniu (SnO_2), oxidul de indiu (In_2O_3), oxidul de nichel (NiO), oxidul de vanadiu (VO_2), carbura de titan (TiC), bioxidul de mangan (MnO_2) etc.

Bioxidul de staniu este în prezent materialul cel mai utilizat. Totuși prepararea straturilor de rezistori avînd proprietăți dorite din acest material nu este prea simplă, deoarece conductivitatea lui depinde de structura cristalină, de concentrația vacanțelor de oxigen, de tensiunile mecanice interne, de grosimea stratului și de concentrația dopantului. Doparea straturilor rezistoare cu elementele grupei a V-a îmbunătățește stabilitatea rezistorului și micșorează dependența de temperatură. Prepararea SnO_2 în vederea utilizării drept rezistor se face prin următoarele metode: hidroliza $SnCl_4$ dizolvată în etanol pulverizate (cu un eventual adaos de clorură de stibiu sau de alte cloruri metalice) pe substraturi încălzite la 500—800°C; oxidarea tetraetilstaniului cu oxigen la 450—600°C, straturile fiind dopate cu Sb (din tributilantimoniu) sau cu Al (din trietilaluminiu); oxidarea $SnCl_4$ într-un mediu de hidrogen, în prezența $SbCl_5$ [146—148].

Straturile de SnO_2 dopate cu Sb au o rezistivitate de 10^{-2}—10^{-3} ohm · cm a cărei valoare crește prin ridicarea gradului de cristalinitate, a temperaturii de depunere sau prin scăderea vitezei de depunere și un coeficient termic al rezistenței apropiat de zero.

Oxidul de indiu s-a obținut prin reacția actilacetonatului de In cu oxigen la temperaturi ale substratului, de 300—350°C sau prin reacția trietilindiului cu oxigen la 100°C [149].

Oxidul de nichel s-a preparat similar prin reacția acetilacetonatului de Ni cu oxigen la 300—350°C.

Oxidul de vanadiu care prezintă o scădere pronunțată a rezistenței la temperatura de tranziție de 67°C s-au preparat printr-o metodă care constă în formarea inițială a unui strat de V_2O_5 (din $VCl_3 + CO_2$) care se reduce la VO_2 prin încălzire la 500—550°C într-o atmosferă conținînd oxigen.

Carbura de titan s-a obținut din $TiCl_4$ transportată cu Ar și un amestec de H_2—C_3H pe un substrat încălzit la 800—1 000°C.

Bioxidul de mangan depus prin piroliza vaporilor de $Mn(NO_3)_2$, se utilizează ca electrod în capacitorii $Ta—Ta_2O_5—MnO_2$.

13.3. Straturi subțiri conductoare și transparente

Din clasa materialelor conductoare și transparente fac parte straturile foarte subțiri ($\leqslant 50$ Å) de metale (Au, Pt, Rh, Ag, Cu, Fe, Ni) și unii oxizi semiconductori (SnO_2, In_2O_3, CdO, Cd_2SnO_4) nedopați sau dopați în poziții cationice cu Sb, In, Sn, Cd, Ti, Te, P sau W sau în poziții anionice cu F sau Cl.

Scanned with OKEN Scanner

Procesele utilizate pentru depunerea straturilor transparente și conductoare cuprind, în afară de procesele fizice în vid (evaporare, pulverizare), diferite variante ale depunerii chimice din vapori cum sînt hidroliza, piroliza (oxidarea). descompunerea în descărcare luminiscentă, care prezintă unele avantaje importante în cazul oxizilor semiconductori.

Reacția de hidroliză a clorurilor de staniu sau indiu ($SnCl_4$, $InCl_3$) este următoarea (Me = Sn sau In):

$$MeCl_x + yH_2O \longrightarrow MeOy + xHCl \qquad (13.10)$$

Dopanții cationici sînt introduși prin aceeași reacție, prin amestecarea clorurilor de Sn sau In cu clorurile dopante (de exemplu $SbCl_5$, PCl_5 etc.). Depunerile se obțin prin procedeul pulverizării sau prin procedeul imersiunii, substratul fiind încălzit la temperatura de depunere (400—800°C) după care este pulverizat cu reactivii inițiali sau este scufundat în aceștia. În cazul metodei imersiunii spre deosebire de metoda pulverizării, depunerea este mai puțin afectată de contaminații atmosferici, se acoperă simultan ambele părți ale substratului de sticlă, se risipesc mai puțin reactanți dar există desavantajul obținerii unei grosimi neuniforme a stratului. Prin reacția de hidroliză utilizată conform celor două procedee s-a obținut următoarele straturi nedopate și dopate: SnO_2, In_2O_3, CdO, SnO_2: Sb, SnO_2: In, SnO_2: Cd, SnO_2: Bi, SnO_2: Mo, SnO_2: B, SnO_2: P, SnO_2: Te, SnO_2: W, In_2O_3: Sn, In_2O_3: Ti, In_2O_3: Sb, SnO_2: F, In_2O_3: F, SnO_2: Sb, F și In_2O_3: Sn, F.

Reacția de piroliză (oxidare) constă în descompunerea termică a unui compus organometalic [de exemplu dibutil staniu diacetat, $(C_4H)_2$ $Sn(OOCCH_3)_2$; tetrametilstaniu, $Sn(CH_3)_4$; dimetildiclorură de staniu, $Sn(CH_3)_2$ Cl_2] sau a tetraclorurii de staniu, $SnCl_4$, în prezența oxigenului:

$$Sn(CH_3)_4(g) + 8O_2(g) \xrightarrow{425°C} SnO_2(s) + 6H_2O(g) + 4CO_2(g) \qquad (13.11)$$

$$SnCl_4(g) + O_2(g) \xrightarrow{675°C} SnO_2(s) + 2Cl_2(g) \qquad (13.12)$$

Straturile de In_2O_3 s-au preparat prin piroliza acetilacetonatului de In, $In(C_5H_7O_2)$, la 270—520°C iar cele de In_2O_3: Sn s-au preparat dintr-un chelat de indiu (sintetizat din ligandul organic dipivaloilmetan și clorură de indiu hidratată) și dibutil staniu diacetat, la 475—550°C.

Reacțiile stimulate de o descărcare luminiscentă RF sau c.c. permit realizarea de depuneri la temperaturi de 25—500°C utilizînd sistemele $SnCl_4$—O_2, $Sn(CH_3)_4$—O_2, sau $(C_4H_9)_2$ Sn $(CH_3COO)_2$—O_2. Principalele tipuri de instalații utilizate la prepararea straturilor de SnO_2 (sau In_2O_3) sînt prezentate în fig. 13.1.

Proprietățile straturilor conductoare și transparente importante pentru aplicații cum sînt rezistivitatea electrică, transmisia optică funcție de lungimea de undă în domeniul vizibil, stabilitatea în mediul ambiant, natura chimică, structura și morfologia suprafeței stratului, corodabilitatea chimică, variază funcție de tehnica de depunere folosită.

Caracteristicile principale electrice și optice ale straturilor utilizate în aplicații sînt următoarele: $\rho = 10^{-1}$ ohm.cm și $T = 90...95\%$ (SnO_2 nedopat); $\rho \approx 10^{-3}$ ohm · cm și $T = 85...90\%$ (SnO_2): 3 atomi % Sb); $\rho \approx 10^{-1}$ ohm · cm și $T \geqslant 90\%$ (In_2O_3 nedopat); $\rho \approx 10^{-4}$ ohm · cm și $T = 70...90\%$ (In_2O_3: 8 atomi % Sn).

Straturile transparente și conductoare de SnO_2 și In_2O_3 se folosesc drept electrozi transparenți în încălzitoare, dispozitive de afișare cu cristale lichide și tuburi video (vidiconi). Aceleași materiale se utilizează și la obținerea de rezistori cu strat subțire, acoperiri protectoare pe vase de sticlă, celule solare, acoperiri antistatice, reflectori de infraroșii etc.

Scanned with OKEN Scanner

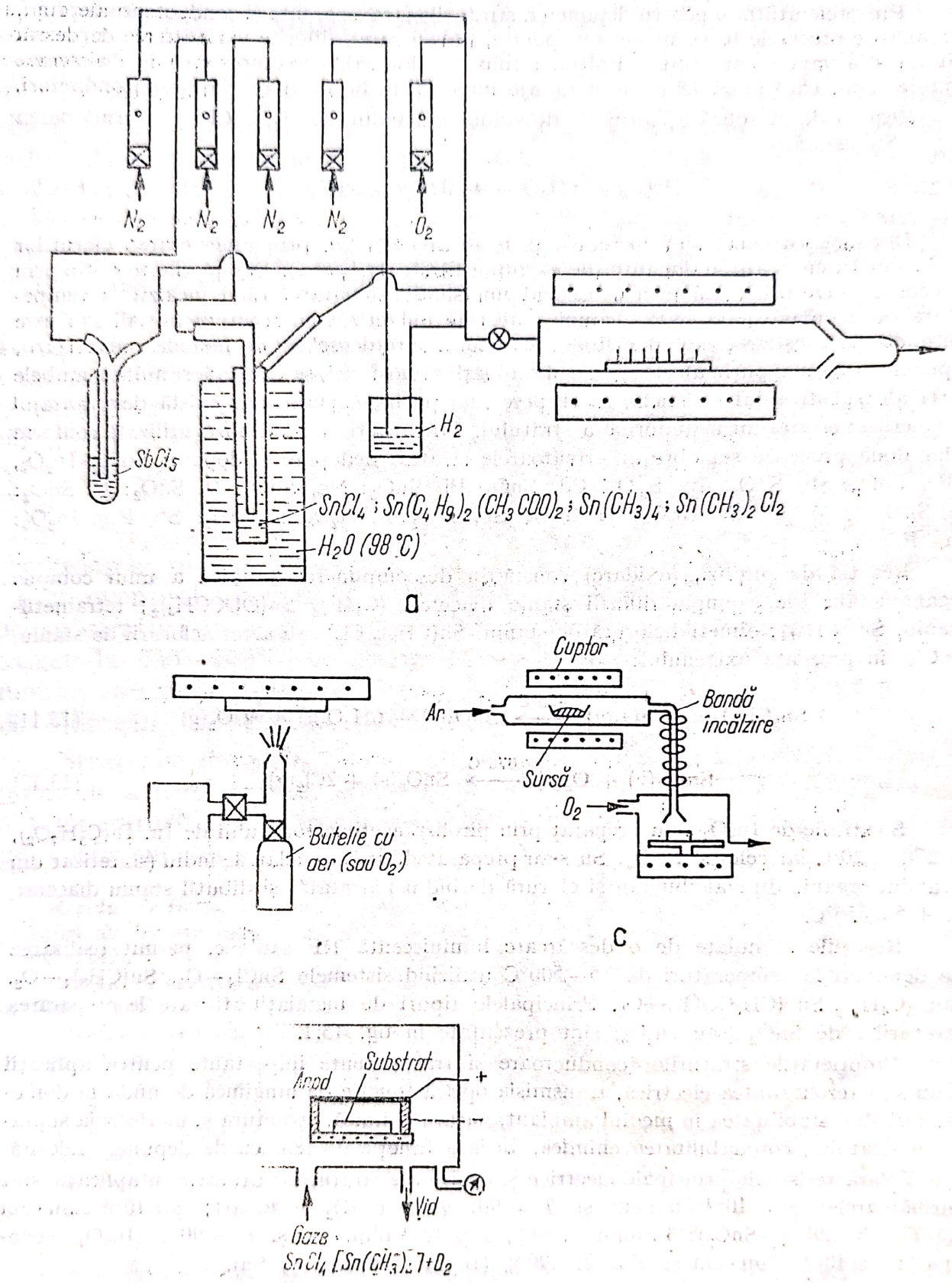


Fig. 13.1. Instalații de depunere a straturilor de SnO_2:

a — prin oxidarea $SnCl_4$, $Sn(C_4H_9)_2(CH_3COO)_2$, $Sn(CH_3)_4$ sau $Sn(CH_3)_2Cl_2$ cu oxigen sau apă într-un reactor orizontal; *b* — prin pulverizarea $SnCl_4$ în prezența aerului sau O_2, *c* — prin oxidarea unei surse solide (sau lichide) de Sn într-un reactor clopot de temperaturi joase; *d* — prin descărcarea luminescentă în c.c. în amestecul $SiCl_4$ —O_2 sau $Si(CH_3)_4$—O_2.

Scanned with OKEN Scanner

13.4. Straturi subțiri de boruri, siliciuri, carburi, nitruri și oxizi metalici

Boruri. Pînă în prezent s-au preparat și studiat depunerile chimice din vapori de bor și de boruri de Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Ni, etc. [26, 150].

Depunerea borului din fază de vapori se poate realiza prin următoarele metode: reducerea cu hidrogen a unei halogenuri de bor (de exemplu BCl_3 la 950—1 200°C); descompunerea termică a unei halogenuri de bor (BX_3), a hidrurii de bor (B_2H_6) sau a unui compus organic al borului ca trimetil bor $B(CH_3)_3$.

Există două metode de preparare a depunerilor de boruri: depunerea directă a borurii dintr-o atmosferă ce conține bor și un component metalic în forma unui compus volatilizat și borurarea stratului superficial al unui material prin încălzirea lui într-o atmosferă a unui compus volatil ce conține bor.

Diborurile (îndeosebi diborura de titan) sînt materiale refractare, extrem de dure cu o conductivitate termică și electrică mare și o rezistență sporită la oxidare și la atacul diverșilor reactivi chimici fiind în consecință importante din punct de vedere științific și tehnologic. TiB_2 s-a preparat prin reacția dintre $TiCl_4$, BCl_3 și H_2 pe substraturi de grafit sau Ta, la temperaturi de 900—1 600°C.

Alte diboruri ca cele de Ta, Nb, Mo și W nu se pot produce în modul uzual prin reducerea cu H_2 a halogenurii metalice și a halogenurii de bor din cauza reducerii la temperaturi mai joase a halogenurii metalice. De aceea se preferă descompunerea termică directă a unui amestec de halogenuri adecvate în absența hidrogenului la 1 000—1 600°C de exemplu:

$$2BBr_3 + NbBr_5 \longrightarrow NbB_2 + {}^{11}/_{2}Br_2 \qquad (13.13)$$

$$2BBr_3 + TaBr_5 \longrightarrow TaB_2 + {}^{11}/_{2}\,Br_2 \qquad (13.14)$$

Siliciuri. Depunerile de siliciuri metalice se pot realiza prin următoarele metode: codepunere prin reducere sau descompunere termică a unui amestec de vapori de halogenură metalică cu vapori de halogenură sau hidrură de siliciu (de exemplu tetraclorură): $SiCl_4—MoCl_5—H_2$ pentru prepararea $MoSi_2$ și $SiH_4—WF_6—H_2$ pentru prepararea WSi_2; depunerea de siliciu necombinat prin dizlocuirea sau reducerea vaporilor unei halogenuri și difuzia stratului format în materialul substrat (Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni, oțel, Cu, Ag, Be, Al, Hf, Th, V, Mn, Co, oțel, metale din grupa pămîn, turilor rare, metale din grupa Pt etc.), ce conduce la formarea de siliciură; formarea siliciurilor metalice prin reacție în stare solidă între un strat subțire metalic depus din vapori prin DCV, evaporare, pulverizare catodică etc. (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Au) și substratul de siliciu monocristalin sau policristalin [26, 151].

Ultima metodă a fost cercetată intens în primul rînd datorită aplicațiilor straturilor de siliciuri formate prin reacție în stare solidă în tehnologia circuitelor integrate drept contacte de rezistivitate scăzută sau drept bariere Schottky pentru Si precum și drept straturi conducătoare.

Una din cele mai importante siliciuri care se aplică pe scară largă este siliciura de Pt (PtSi). Pt depusă chimic din vapori din descompunerea Pt $(PF_3)_4$ la 450—700°C pe Si n^+ sau p^+ conduce la formarea de PtSi, contactele fiind de tip ohmic. Pentru Si dopat slab n sau p contactele sînt de tip Schottky, [152].

Metalizările cu W sau alte metale refractare ale Si, acoperit în prealabil cu materialul ce asigură contactul chimic (PtSi), efectuate pe domeniul de temperatură 700—900°C, conduc la formarea de aliaje ca WSi_2 etc. specia difuzantă fiind Si. WSi_2 este un conductor metalic avînd o rezistivitate de circa 54 μ ohm · cm care spre deosebire de W este stabil în aer pînă la 900°C. Și în cazul altor metale refractare ca Ti, V, Cr, Ni, Mo, Ta, stratul ohmic de PtSi conferă o rezistență scăzută față de formarea siliciurilor metalice care influențează astfel nefavorabil porțiunile de contact ohmic din circuitele integrate.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită durității ridicate precum și a rezistenței chimice și la oxidare la temperaturi ridicate siliciurile prezintă un interes crescînd drept învelișuri de protecție pe diverse substraturi metalice (de exemplu $MoSi_2$ pe Nb) etc.

Carburi. Straturile subțiri de carbon avînd aplicații foarte numeroase (inclusiv în electronică unde se întrebuințează la obținerea rezistoarelor) au fost printre primele materiale preparate prin depunere chimică din vapori (carbonul pirolitic). Printre compușii folosiți la depunerea carbonului sînt compuși alifatici simpli ca metan, etan, propan, etilenă, acetilenă compuși aromatici ca benzenul, oxizii de carbon, diverse hidrocarburi, halogenate sau oxigenate etc [26, 153].

Straturile subțiri de carburi metalice [de exemplu carburile de bor (BC_4), de siliciu (SiC), de titan (TiC), de zirconiu (ZrC), niobiu (NbC), tantal (TaC), Hafniu (HfC), de molibden (Mo_2C), de tungsten (WC sau W_2C), de Vanadiu (VC) etc.] se pot obține prin una sau mai multe din următoarele patru tipuri de reacții în fază gazoasă la suprafața substratului încălzit: depunerea directă a carburii pe suprafața încălzită dintr-un amestec de gaze format dintr-o halogenură metalică volatilă, hidrogen și o hidrocarbură, monoxid de carbon sau tetraclorură de carbon; carburarea substratului metalic într-o atmosferă conținînd o hidrocarbură; descompunerea vaporilor unor halogenuri metalice volatile la suprafața substratului de grafit sau carbon la o temperatură suficient de mare încît să aibă loc interdifuzia carbonului și metalului depus; depunerea directă a carburii prin piroliza compușilor organometalici în care exista legătura metal carbon (metalcarbonili, compuși alchil siliciu etc.).

Astfel B_4C se obține din amestecuri $BCl_3-CH_4-H_2$, SiC prin piroliza metilclorosilanului, Mo_2C din descompunerea carbonilului de molibden — $Mo(Co)_6$, TiC din $TiCl_4-CH_4-H_2$ etc. Se pot obține carburi mixte precum și carbonitruri sau carboboruri dacă vitezele de depunere ale compușilor separați sînt aproximativ egale.

Depunerile de carbon și de carburi (TiC etc.) sînt utilizate în principal drept materiale rezistente la uzură, drept acoperiri protectoare contra atacului chimic, ca bariere contra difuziei, protecție împotriva oxidării la temperaturi înalte.

Nitruri. În afară de nitrurile de bor, aluminiu, siliciu care au puncte de topire ridicate dar se descompun la temperaturi mai joase decît punctele lor de topire și care au aplicații numeroase în electronică, de un interes deosebit sînt nitrurile metalice, cu puncte de topire mare și stabilitate mare ca de pildă nitrurile de titan (TiN), zirconiu (ZrN), tantal (TaN), niobiu (NbN), hafniu (HfN), beriliu, vanadiu (VN) etc. [26, 154, 155].

Straturile de nitruri pot fi preparate prin depunere directă pe proba încălzită din amestecul de gaze compus dintr-o halogenură (hidrură) metalică volatilă ($TiCl_4ZrCl_4$, VCl_4, $TaCl_5$, $HfCl_4$) adecvată și azot plus hidrogen sau amoniac; prin încălzirea suportului metalic într-o atmosferă de azot, amoniac sau azot + hidrogen sau prin descompunerea de temperaturi joase a compușilor organometalici (dialchilamide etc.). De exemplu nitrura de titan (TN) s-a preparat din amestecul $TiCl_4 + N_2 + H_2$ în domeniul de temperatură 900—1 100°C pe substraturi de fier, sau folosind tetrakis (dimetilamida) de titan $Ti(NMe_2)_4$, la 250—600°C, iar nitrura de Ta s-a preparat din $TaCl_6 + NH_3$ (sau $N_2 + H_2$) la 800—1 500°C.

Straturile de nitruri metalice de TiN avînd puncte de topire mari, microdurități mari, stabilitate chimică mare la soluții acide sau alcaline se utilizează drept materiale de protecție sau decorative pe metale. Straturile de nitrură de tantal Ta_2N, TaN sau Ta_3N_5 se utilizează ca rezistori de înaltă stabilitate.

Oxizi. Depunerile de straturi subțiri de oxizi metalici [26, 156] se pot realiza prin următoarele metode generale: descompunerea termică la presiune normală sau redusă a vaporilor compușilor organometalici într-un gaz purtător neutru, oxidant sau reducător (de exemplu alcoxizi, β — dicetonați metalici); hidroliza halogenurilor metalice cu apă formată în faza gazoasă prin reacția: $MX_4 + 2H_2 + 2CO_2 \longrightarrow MO_2 + 4HX + 2CO$; hidroliza halogenurilor metalice sau alcoxizilor cu vapori de apă: $MCl_4 + 2H_2O \longrightarrow MO_2 +$ $+ 4HCP$; $M(OR)n + n/2\ H_2O = MOn/2 + nROH$; oxidarea vaporilor halogenurilor metalice sau a compușilor organometalici care nu conțin oxigen (MR_3, R= alchil) cu

O_2, CO_2, N_2O) etc; transportul chimic al oxidului metalic cu o fluorură (SiF_4) sau cu fosgen ($COCl_2$):

$$MO_2(s) + COCl_2 \underset{T \text{ ridicată}}{\overset{T \text{ joasă}}{\rightleftharpoons}} MCl_4(g) + 2CO_2(g) \qquad (13.15)$$

Depunerile chimice din vapori ale straturilor de oxizi metalici refractari sînt interesante drept izolatori în tehnologia circuitelor microelectronice și drept învelișuri protectoare pentru materialele utilizate la temperaturi înalte. În afară de SiO_2, Al_2O_3, SnO_2, In_2O_3 care au aplicații tehnologice importante s-au preparat următorii oxizi: TiO_2, ZrO_2, HfO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5; oxizi de fier, cobalt și nichel (FeO, Fe_2O_3, CoO, NiO etc); oxizi de crom și de vanadiu (Cr_2O_3, V_2O_3), oxizi de magneziu și de uraniu (MgO, UO_2), PbO etc.

Straturile subțiri de TiO_2 s-au obținut prin hidroliza sau piroliza tetraizopropil titanatului sau $Ti(OC_2H_5)_4$ la 350°C și prin oxidarea cu O_2 (sau hidroliza) a tetraclorurii de titan ($TiCl_4$).

Straturile subțiri de ZrO_2 s-a obținut din hidroliza clorurii de zirconil ($ZrOCl_2$), din oxidarea $ZrCl_4$ cu $CO_2 + H_2$ sau din oxidarea acetilacetonatului de zirconiu [$(Zr(acac)_4$].

Straturile de HfO_2 s-au obținut din oxidarea Hf $(acac)_4$.

Straturile subțiri de Ta_2O_5 și de Nb_2O_5 s-a obținut prin piroliza pentaetilatului de Ta sau Nb, $Ta(OC_2H_5)_5$ respectiv Nb $(OC_2H_5)_5$.

Straturile de PbO s-au preparat prin transportul la presiune scăzută dintr-o sursă de PbO încălzită la 900°C într-o atmosferă de $O_2 + H_2O$, pe substraturi de sticlă menținute la o temperatură de circa 120°C.

Straturile de oxid de fier (Fe_2O_3) s-a obținut prin oxidarea $Fe(acac)_3$ sau a $Fe(CO)_5$.

Straturile subțiri de Cr_2O_3, V_2O_3, NiO s-au obținut de asemenea din oxidarea $M(acac)_n$ corespunzători.

Straturile de MgO și UO_2 s-au preparat prin transportul chimic al sursei de MgO sau de UO_2 cu un amestec de $Cl_2 + CO$, respectiv de clor.

Straturile de TiO_2, Z_2O_2, HfO_2, Ta_2O_8 și Nb_2O_5 prezintă aplicații potențiale drept dielectric în tehnologia electronică, PbO se folosește în tuburile video, Fe_2O_3 drept mască fotolitografică.

Sulfurile, selenurile și telururile metalice se obțin în principiu într-un mod similar cu obținerea oxizilor metalici prin folosirea H_2S, H_2Se sau H_2Te în locul gazului oxidant. De exemplu sulfurile, selenurile și telururile de Cr se obține din vapori de clorură de cromil CrO_2Cl_2 (sau de acetilacetonat de Cr) și H_2S, H_2Se respectiv H_2Te.

Scanned with OKEN Scanner

14. Prepararea și proprietățile straturilor subțiri supraconductoare și ferimagnetice

14.1. Straturi subțiri supraconductoare

Metoda depunerii chimice din vapori s-a aplicat cu succes la obținerea straturilor subțiri supraconductoare de Nb_3Sn, Nb_3Ge, Nb_3Si etc. [157—161].

Germaniura de niobiu (Nb_3Ge) preparată prin depunere chimică din vapori permite realizarea de viteze de depunere mult mai mari decît cele obținute în cazul utilizării metodei pulverizării catodice sau metodei evaporării. Straturile de Nb_3Ge se formează prin reacția de reducere cu hidrogen a clorurilor de niobiu și de germaniu [157—158].

$$3NbCl_5 + GeCl_4 + {}^{19}/_2H_2 \xrightarrow{900°C} Nb_3Ge + 19HCl \qquad (14.1)$$

Substratul folosit este o bandă de niobiu încălzită rezistiv (fig. 14.1, *a*)

Analiza structurală și compozițională efectuate prin metoda difracției razelor X și cu microsonda electronică arată că straturile sînt cristaline, au o orientare (100) și o compoziție stoichiometrică. Temperatura de tranziție (T_c) măsurată prin metoda celor patru sonde cu un termometru de germaniu are valoarea de circa 22 K. Cîmpul magnetic critic (H_c) are valoarea de 30—35 T (300—350 KOe) la 4,2 K, iar densitatea curentului critic are o valoare mare (de exemplu $2{,}5 \times 10^5$ A/cm² la 65 KOe și 4,2 K).

Obținerea Nb_3Ge în forma unei benzi continue necesare pentru realizarea cablurilor supraconductoare s-a efectuat prin DCV pe o bandă de Hastelloy (21% Cr, 9% Mo, 18% Fe, 52% Ni) care se mișcă perpendicular pe debitul de gaze.

Depunerile de straturi de grosime 10—60 μm pe substraturi de cupru încălzite la 900°C prin aceiași metodă prezintă valori $T_c = 22{,}5$ K și $J_c = 1{,}8 \cdot 10^6$ A/cm² la 13,8 K. Drept sursă de Nb s-a folosit pulberea de $NbCl_5$ încălzită la 400°C sau materialul obținut prin clorurarea Nb la 250°C.

Măsurarea parametrilor de tranziție la starea supraconductoare (T_c etc.) s-a efectuat prin metoda rezistivă sau prin metoda inductivă

S-a constatat că valoarea temperaturii de tranziție T_c depinde de compoziția depunerii, aceasta din urmă variind cu raportul molar $NbCl_5/GeCl_4$ și cu fracția molară a $NbCl_5$ și $GeCl_4$ în hidrogen.

O altă metodă de obținere a Nb_3Ge se bazează pe prepararea și amestecarea simultană a clorurilor de Nb și Ge cu ajutorul reacției

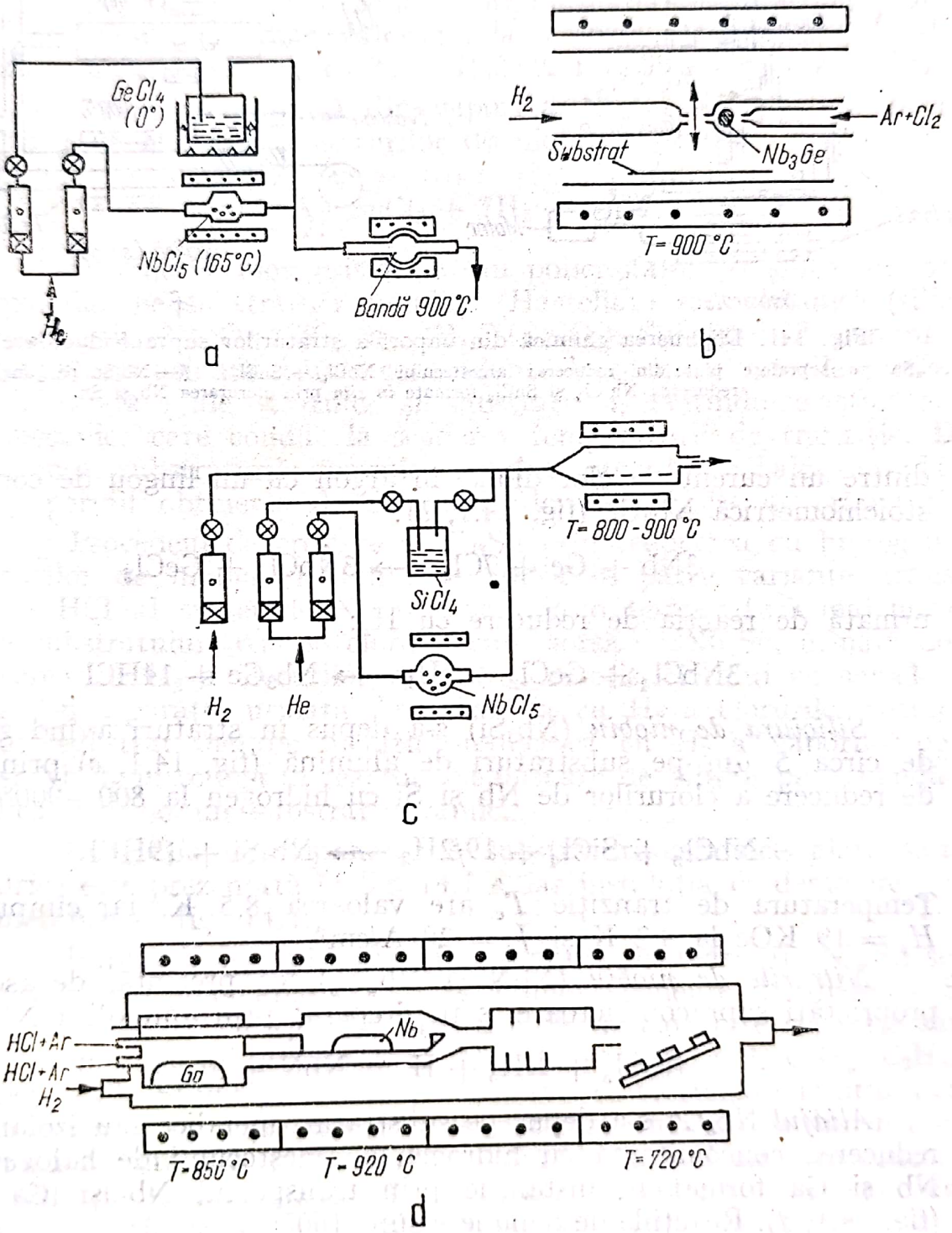


Fig. 14.1. Depunerea chimică din vapori a straturilor supraconductoare de:

a — Nb_3Ge prin reducerea halogenurilor de Ge și Nb cu hidrogen; *b* — Nb_3Ge prin reducerea cu H_2 a halogenurilor de Ge și Nb obținute din reacția Cl_2 cu un amestec de compoziție 3Nb: 1Ge; *c* — Nb_3Si prin reducerea $NbCl_5$ și $SiCl_4$; *d* — Nb_3Ga prin reducerea $NbCl_5$ și GaCl;

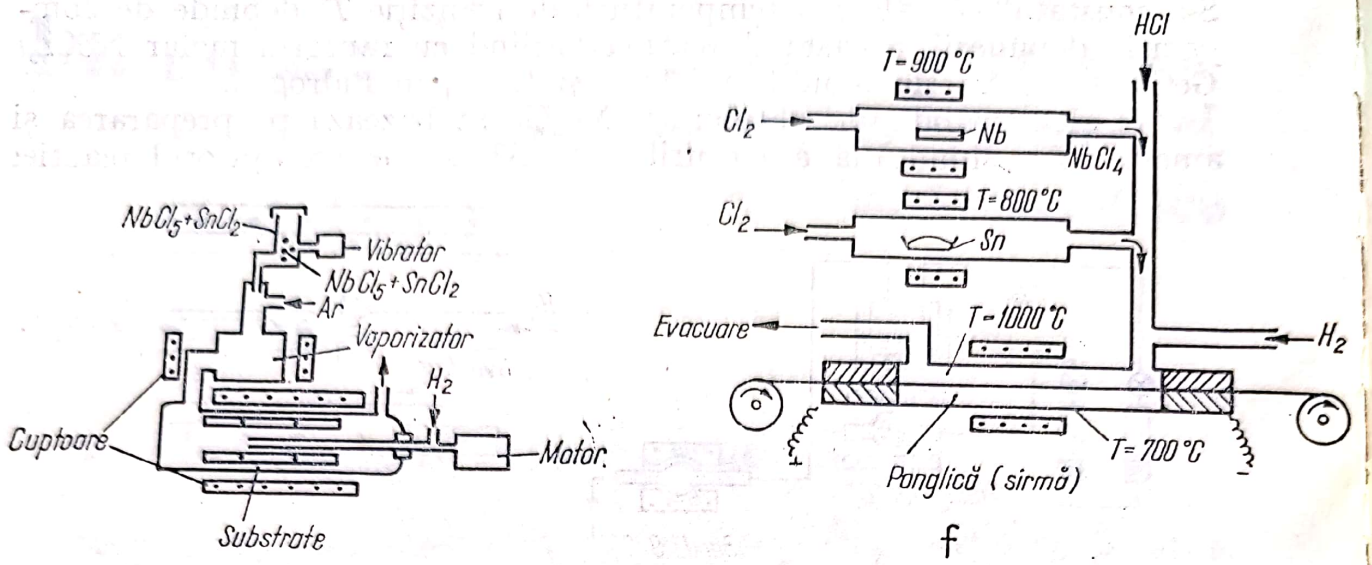


Fig. 141. Depunerea chimică din vapori a straturilor supraconductoare de:
e — Nb_3Sn pe suprafețe plate din reducerea amestecului $NbCl_5 + SnCl_2$; *f* — Nb_3Sn pe panglici metalice, din reducerea $NbCl_5$ și $SnCl_2$ formate *in situ* prin cloruarea Nb și Sn.

dintre un curent de clor diluat în argon cu un lingou de compoziția stoichiometrică Nb_3Ge (fig.. 14.1, *b*):

$$3Nb + Ge + 7Cl_2 \longrightarrow 3NbCl_4 + GeCl_2 \qquad (14.2)$$

urmată de reacția de reducere cu H_2:

$$3NbCl_4 + GeCl_2 + 7H_2 \longrightarrow Nb_3Ge + 14HCl \qquad (14.3$$

Siliciura de niobiu (Nb_3Si) s-a depus în straturi avînd grosimea de circa 5 μm pe substraturi de alumină (fig. 14.1, *c*) prin reacția de reducere a clorurilor de Nb și Si cu hidrogen la 800—900°C [159].

$$NbCl_5 + SiCl_4 + 19/2H_2 \longrightarrow Nb_3Si + 19HCl \qquad (14.4)$$

Temperatura de tranziție T_c are valoarea 8,5 K, iar cîmpul critic $H_c = 19$ KOe la 4,2 K și $J_c = 20$ A/cm².

Nitrurile de niobiu (NbN și Nb_4N_5), ce prezintă, de asemenea, proprietăți supraconductoare, s-au preparat prin aminoliza $NbCl_5$:

$$NbCl_5 + NH_3 + H_2 = NbN + 5HCl \qquad (14.5)$$

Aliajul Nb_3Ga s-a depus pe substraturi metalice sau izolante prin reducerea concomitentă cu hidrogen a amestecului de halogenuri de Nb și Ga format în instalație prin transportul Nb și Ga în HCl (fig. 14.1, *d*). Reacțiile de depunere sînt [160]:

$$Ga + HCl \longrightarrow GaCl + 1/2\ H_2 \qquad (14.6)$$

$$Nb + 4HCl \longrightarrow NbCl_4 + H_2 \qquad (14.7)$$

$$Nb + 5\ HCl \longrightarrow NbCl_5 + 5/2H_2 \qquad (14.8)$$

$$NbCl_4 + GaCl + 13/2H_2 = Nb_3Ga + 13HCl \qquad (14.9)$$

$$3NbCl_5 + GaCl + 8H_2 = Nb_3Ga + 16HCl \qquad (14.10)$$

Staniura de niobiu (Nb_3Sn) este un material supraconductor important avînd în vedere valorile relativ mari ale temperaturii de tranziție și cîmpului critic, $T_c = 18{,}3$ K respectiv $H_c = 225$ KG.

Depunerea chimică din vapori a Nb_3Sn s-a efectuat prin reducerea cu hidrogen a clorurilor de niobiu și staniu:

$$3NbCl_5 + SnCl_2 + 7H_2 \longrightarrow Nb_3Sn + 14HCl \qquad (14.11)$$

Depunerile monocristaline sau policristaline se obțin în formă de panglici pe substraturi metalice (Hastelloy) sau ceramice (silicați de magneziu, $3MgO \cdot 4SiO_2$ sau $4MgO \cdot 3SiO_2$). Substraturile ceramice oferă avantajul asigurării unei concordanțe bune între valorile coeficienților de dilatare ale stratului și substratului, evitîndu-se astfel tensiunile mecanice care conduc la scăderea temperaturii de tranziție. De asemenea, substraturile ceramice nu sînt corodate de halogenuri la 900°C și permit obținerea de depuneri aderente, lipsite de crăpături [161].

Procedeul de creștere a Nb_3Sn prin reducerea cu hidrogen a clorurilor de niobiu și staniu se aplică în patru variante: transportul cu HCl al sursei de Nb_3Sn aflată la o temperatură mai mică decît a substratului; reacția clorului cu o sursă de Nb_3Sn, urmată de reducerea cu H_2 a clorurilor rezultate; reacția clorului cu sursele de Nb și Sn separate, urmată de reducerea cu H_2 a clorurilor rezultate pe un substrat metalic încălzit; reducerea cu H_2 a vaporilor de $SnCl_2$ și $NbCl_5$ introduși în reactor, cu formare de Nb_3Sn pe o bandă metalică sau pe un substrat ceramic.

Instalația de depunere pe substraturi ceramice plate sau cilindrice este prezentată în fig. 14.1 *e*, iar instalația de depunere pe benzi metalice în fig. 14.1, *f*.

Îmbunătățirea proprietăților supraconductoare ale Nb_3Sn se realizează prin adăugarea la Nb_3Sn a unor elemente de aliere ca Si, Ta, Mo, Bi, Ti, V cu ajutorul unei camere de clorurare separate sau prin introducerea de diverse gaze dopante ca CO_2, CO, C_2H_6, C_3H_8, N_2O, SO_2, BCl_3. Studiile structurale au arătat că creșterea curentului critic I_c la adaosul de gaze dopante se datorește micșorării dimensiunii granulelor, marginile granulelor fiind factorii principali care concentrează liniile de flux magnetic. Temperatura de tranziție T_c scade cu creșterea conținutului de Nb față de valoarea stoichiometrică, cu creșterea tensiunii (în straturile depuse pe Hastelloy), prin adăugarea elementelor de aliere sau a dopanților, precum și prin difuzia elementelor din substratul de Hastelloy în stratul de Nb_3Sn. Curentul critic I_c

crește cu adaosul diverșilor dopanți, cu introducerea de defecte structurale prin iradiere cu neutroni și scade cu creșterea cîmpului magnetic aplicat. Cîmpul critic depinde de natura substratului și de elementele de aliere introduse în Nb_3Sn.

Straturile subțiri supraconductoare se aplică la realizarea benzilor purtătoare de curenți mari folosite în magneții supraconductori, la transportul energiei electrice cu pierderi scăzute, precum și la realizarea unor dispozitive de memorie pentru mașinile de calcul.

14.2. Straturi subțiri ferimagnetice

Straturile de oxizi ferimagnetici, care au aplicații potențiale în dispozitivele cu memorii magnetice și optice sau în circuitele integrate de microunde, se împart în două clase principale: granați și ferite spinelice. Straturile subțiri ferimagnetice, deși se obțin în special prin metoda pulverizării catodice sau prin epitaxie în fază lichidă, se pot produce, de asemenea, prin diferite procedee de depunere chimică din vapori.

14.2.1. Depuneri de granați

Granații avînd formula generală (R sau Y)$_3$ Fe_5O_{12} unde R este un pămînt rar (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Tm), constituie una din clasele cele mai importante de materiale magnetice cu structură de domenii cilindrice (materiale cu bule magnetice) [162—164].

Principalul avantaj al utilizării DCV îl constituie ușurința cu care această metodă poate fi extinsă pentru fabricarea pe scară mare a straturilor epitaxiale de granați. Totuși, deoarece straturile de granați adecvate pentru obținerea de materiale cu bule magnetice cu proprietăți optime necesită un număr mare de constituenți chimici, apar dificultăți considerabile la prepararea de straturi de compoziție și grosime uniformă.

Reacția cea mai folosită în creșterea prin DCV a straturilor monocristaline de granați constă în hidroliza și oxidarea vaporilor halogenurilor (clorurilor) metalice corespunzătoare. Clorurile metalice anhidre sînt vaporizate și transportate cu un gaz purtător He sau Ar într-o cameră de reacție și creștere ce conține substraturile (de obicei, granatul de galiu și gadoliniu) încălzite la o temperatură de peste 1100°C, unde reacționează cu O_2 și uneori cu H_2O, obținîndu-se depuneri epitaxiale de granați. În cazul granatului de Fe și Y reacția este:

$$YCl_3 + 5FeCl_2 + {}^{19}/_{2}H_2O + {}^{5}/_{4}O_2 = Y_3Fe_5O_{12} + 19HCl \qquad (14.12)$$

Scanned with OKEN Scanner

Straturile obținute sînt de calitate bună, dar datorită temperaturii mari de creștere prezintă numai anizotropie indusă de tensiuni, formarea anizotropiei de creștere fiind exclusă. Depunerile de granați la temperaturi scăzute s-au realizat prin utilizarea compușilor organometalici. Instalația de depunere poate avea o configurație în formă de T (fig. 14.2, *a*) sau o configurație orizontală (fig. 14.2, *b*).

Creșterea granaților micști substituiți, de exemplu granatul de Fe substituit cu Ga și de pămînturi rare, se realizează, de asemenea, prin reacția de oxidare cu O_2 a clorurilor de Fe, Ga și pămînturi rare, într-un reactor orizontal (fig. 14.2, *c*). Reacția de depunere este:

$$3RCl_3(g) + (5 - x)FeCl_2(g) + xGaCl(g) + 6O_2(g) \xrightarrow{1200°C}$$

$$R_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}(s) + {}^1/_2(19 - x)Cl_2(g) \qquad (14.13)$$

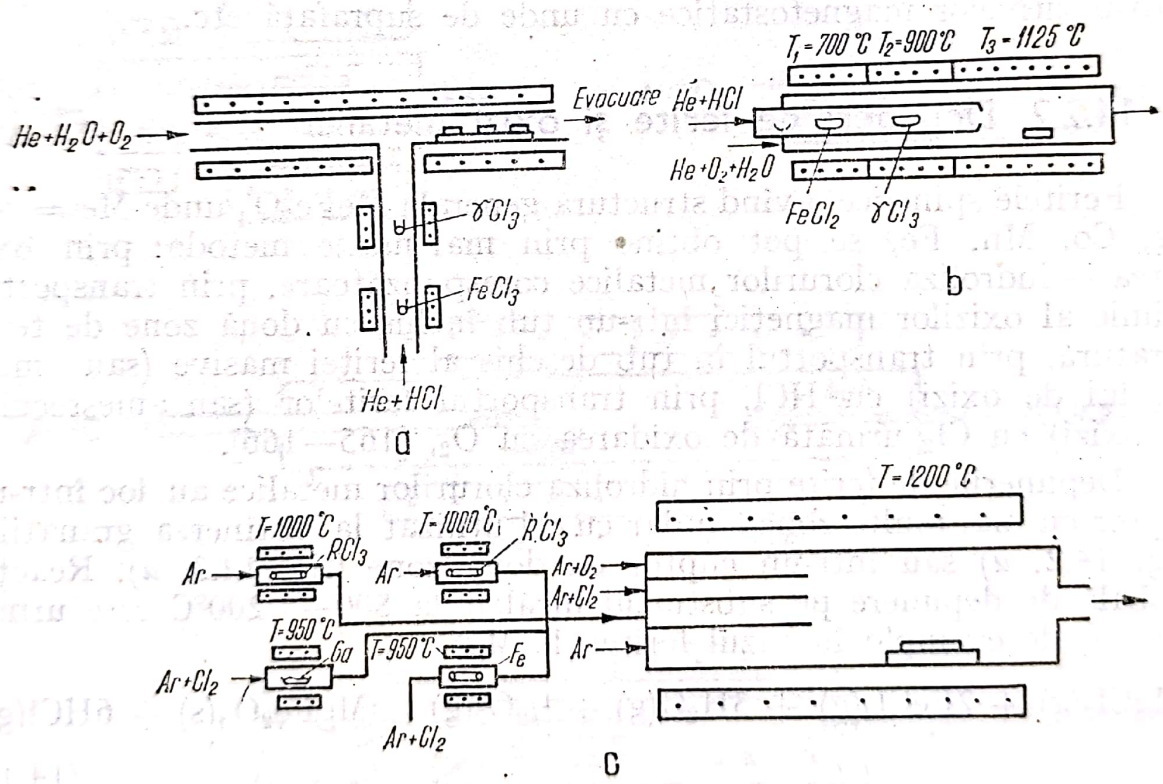


Fig. 14.2. Depunerea straturilor epitaxiale de granați:

a — prin oxidarea și hidroliza halogenurilor metalice RCl_3 și $FeCl_2$ transportate cu HCl într-un reactor în formă de T; *b* — oxidarea — hidroliza (sau oxidarea) YCl_3 și $FeCl_2$, transportate cu HCl într-un reactor orizontal; *c* — oxidarea clorurilor metalice corespunzătoare (RCl_3, $R'Cl_3$, GaCl, $FeCl_2$), în cazul preparării granaților micști.

unde R reprezintă unul sau mai mulți ioni de pămînt rar (de la Nd pînă la Lu) sau ytriu și x reprezintă fracția de substituire cu Ga a Fe din rețeaua granatului.

În cazul formării granatului de Tb — Er reacția chimică de depunere se poate scrie:

$$(3 - x)TbCl_3(g) + xErCl_3(g) + 5FeCl_2(g) + 6O_2(g) =$$
$$= Tb_{3-x}Er_xFe_5O_{12}(s) + {}^{19}/_2Cl_2(g) \qquad (14.14)$$

Straturile epitaxiale de granați adecvate pentru dispozitive trebuie să aibă suprafețe netede, grosime uniformă, anizotropie adecvată și să fie lipsite de defecte structurale (crăpături, incluziuni, dislocații, alte faze etc.), care acționează drept puncte de țintuire a domeniilor magnetice în formă de bulă. În plus, stratul trebuie să aibă și proprietăți magnetice ca mobilitate mare și stabilitate a bulelor magnetice pe un domeniu larg de cîmpuri de polarizare și de comandă. Variația compoziției stratului prin modificarea parametrilor de depunere permite optimizarea proprietăților magnetice. Granații se utilizează la realizarea memoriilor cu bule magnetice, a filtrelor de microunde, a dispozitivelor magnetostatice cu unde de suprafață etc.

14.2.2. Depuneri de ferite și oxizi metalici

Feritele spinelice, avînd structura generală $MeFe_2O_4$ unde Me = Ni, Mg, Co, Mn, Fe, se pot obține prin mai multe metode: prin oxidarea — hidroliza clorurilor metalice corespunzătoare, prin transportul chimic al oxizilor magnetici într-un tub închis cu două zone de temperatură, prin transportul în tub deschis al feritei masive (sau amestecului de oxizi) cu HCl, prin transportul feritelor (sau amestecului de oxizi) cu Cl_2 urmată de oxidarea cu O_2, [165—166].

Depunerile de ferite prin hidroliza clorurilor metalice au loc într-un cuptor cu mai multe zone similar cu cel utilizat la obținerea granaților (fig. 14.2, *a*) sau într-un cuptor cu două zone (fig. 14.3, *a*). Reacția globală de depunere pe substratul încălzit la 800—1 200°C este următoarea, de exemplu în cazul feritei de Mg:

$$MgCl_2(g) + 2FeCl_2(g) + 3H_2O(g) + {}^1/_2O_2(g) = MgFe_2O_4(s) + 6HCl(g) \qquad (14.15)$$

Metoda transportului feritei masive (sau a oxizilor amestecați) cu HCl (fig. 14.3, *b—c*) se bazează pe reacțiile:

$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2FeCl_3 + 3H_2O \qquad (14.16)$$

$$NiO + 2HCl \rightleftharpoons NiCl_2 + H_2O \qquad (14.17)$$

$$Fe_2O_3 + NiO \rightleftharpoons NiFe_2O_4 \qquad (14.18)$$

Scanned with OKEN Scanner

Metoda transportului cu clor a feritelor masive (fig. 14.3, *d*) se bazează pe reacția:

$$NiFe_2O_4 + 3Cl_2 \rightleftharpoons NiCl_2 + 2FeCl_2 + 2O_2 \qquad (14.19)$$

Proprietățile straturilor de ferite sînt similare cu cele ale feritelor masive. Structura feritelor se determină prin difracția razelor X, defectele se evidențiază prin defracție electronică și microscopie electronică de transmisie, iar compoziția se stabilește cu microsonda electronică. Proprietățile magnetice (cîmpul de anizotropie magnetică cristalină, magnetizarea efectivă, lărgimea liniei de rezonanță, factorul de scindare, temperatura Curie) care se determină prin metoda rezonanței feromagnetice variază cu temperatura de depunere, grosimea stratului, natura substratului (MgO, $Nd_3Ga_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$) etc. Feritele spinelice se aplică la realizarea unor dispozitive de microunde și de memorie optică.

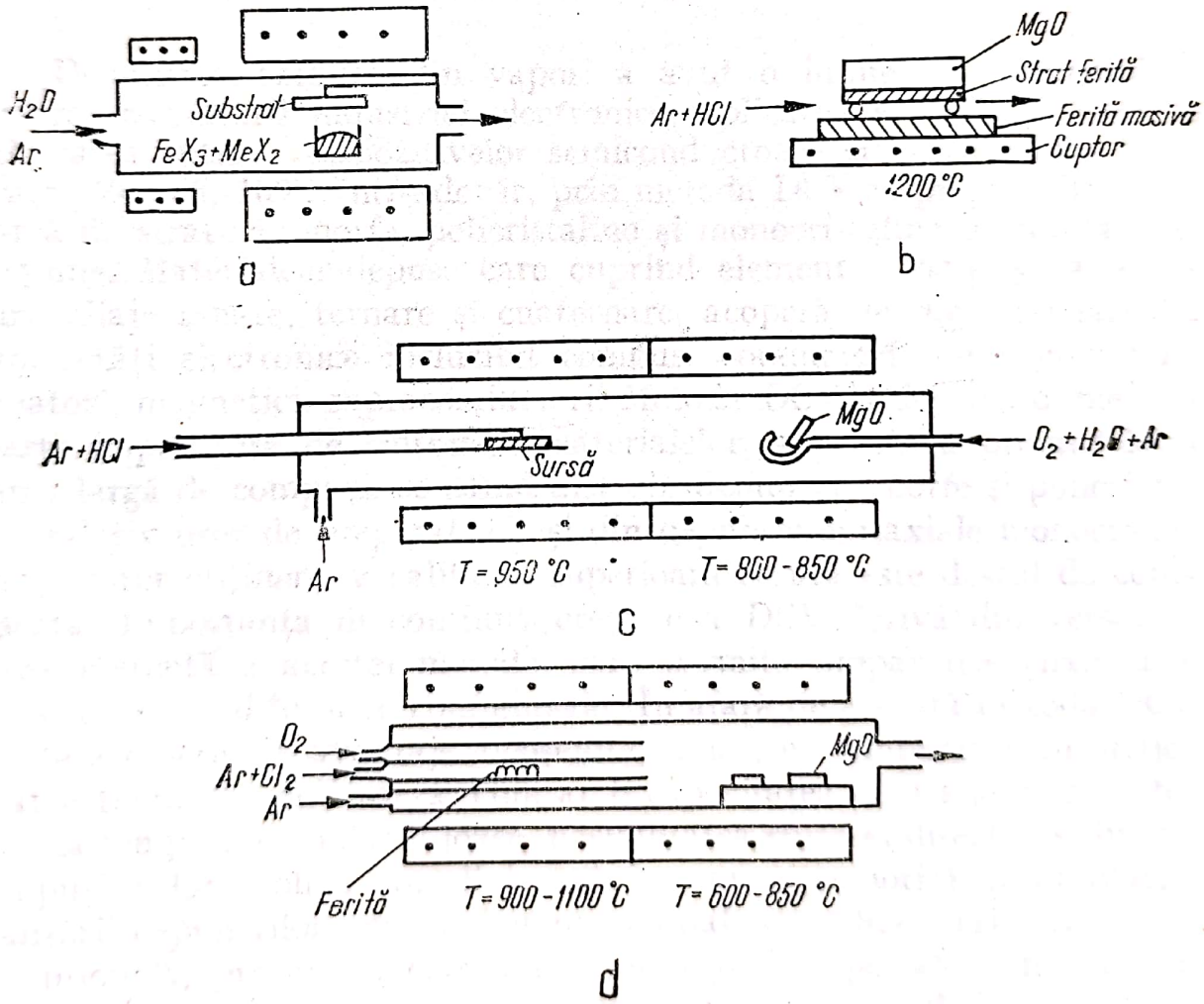


Fig. 14.3. Creșterea epitaxială a feritelor:

a — prin hidroliza halogenurilor de Fe și Ni (sau Fe și Co); *b* — prin transportul feritei (de exemplu ferita de Ni) cu HCl într-un sistem în care sursa și substratul se află în apropiere; *c* — prin transportul chimic în fază de vapori cu HCl a sursei conținînd un amestec de oxizi de Fe și Ni (Mn); *d* — prin transportul feritei masive cu Cl_2 într-un reactor orizontal.

Oxizii metalici ferimagnetici (NiO, CoO, FeO, Co_3O_4, Fe_3O_4, CrO_2 etc.) interesanți datorită utilizării drept medii de înregistrare magnetică [167], se pot obține prin următoarele metode:

Depunerea straturilor epitaxiale de oxizi de Fe, Co sau Ni se realizează prin hidroliza sau oxidarea vaporilor halogenurilor corespunzătoare la presiune redusă (M = Fe, Co etc.; X = F, Cl, Br, I)

$$MBr_2(g) + 3\ H_2O(g) + {}^1/_2O_2(g) \overset{700°C}{=} M_3O_4(s) + 6HBr(g) \qquad (14.20)$$

$$MX_n + {}^n/_2H_2O \longrightarrow MO_{n/2} + nHX \qquad (14.21)$$

$$MX_n + {}^n/_4O_2 \longrightarrow MO_{n/2} + {}^n/_2X_2 \qquad (14.22)$$

Straturile epitaxiale de CrO_2 se obțin prin două metode: descompunerea CrO_3 într-o bombă de presiune înaltă și descompunerea CrO_3 transportat cu O_2 în sistem deschis, într-un cuptor cu două zone.

Scanned with OKEN Scanner

15. Aplicațiile straturilor subțiri depuse chimic din vapori

15.1. Aplicații în electronică și microelectronică

15.1.1. Depunerea chimică din vapori a materialelor electronice

Depunerea chimică din vapori a avut o influență considerabilă asupra dezvoltării industriei electronice, aplicarea ei extinzîndu-se la fabricarea tuturor dispozitivelor semiconductoare și a circuitelor integrate [29, 168, 169]. Într-adevăr, prin metoda DCV se prepară întreaga gamă de straturi amorfe, policristaline și monocristaline de înaltă perfecțiune. Materialele depuse care cuprind elemente, compuși, amestecuri, aliaje binare, ternare și cuaternare, acoperă un domeniu larg de proprietăți electronice incluzînd compuși conductori, semiconductori, izolatori, magnetici, supraconductori. Metoda DCV a devenit o metodă foarte importantă de sinteză a materialelor, aplicată în prezent la o gamă largă de compuși, constînd atît din depuneri amorfe și policristaline relativ ușor de preparat, cît și din depuneri epitaxiale monocristaline a căror obținere la calitatea superioară cerută este destul de complicată. Importanța în continuă creștere a DCV derivă din versatilitatea inerentă a acestei metode, care permite prepararea virtuală a oricărui material în orice configurație. În afară de această metodă DCV prezintă o serie de avantaje deosebite, unice, în comparație cu majoritatea tehnicilor de sinteză, cum ar fi capacitatea de a sintetiza materiale la temperaturi relativ joase, posibilitatea sintezei directe de diverși compuși, soluții solide sau aliaje avînd compoziția dorită, posibilitatea realizării depunerilor homo și heteroepitaxiale de calitate cristalografică excepțională, precum și capacitatea de a realiza pe scară industrială depuneri cu uniformitate a grosimii și compoziției, avînd proprietăți electrice și optice adecvate aplicației dorite, datorită adăugării controlate de impurități dopante chiar în timpul procesului de sinteză. Aplicațiile straturilor subțiri DVC sînt sintetizate în tabelul 15.1.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 15.1.

Aplicațiile straturilor subțiri depuse chimic din vapori

Strat	Aplicații
Si epi	Diode redresoare, diode Zener, tranzistoare planare-epitaxiale, tranzistoare unijoncțiune, transistoare de comutație, tranzistoare de tensiune înaltă, tranzistoare de putere, tranzistoare cu efect de cîmp, tiristoare, circuite integrate bipolare, circuite integrate MOS, diode de microunde (Gunn, Read, Impatt, varactor, pin, Schottky) tranzistoare de microunde, fotodiode (pin, cu barieră Schottky, de avalanșă), fototranzistoare, celule solare.
Si heteroepi	Tranzistoare și circuite integrate SOS-MOS
Si poli	Suport mecanic pentru CI izolate cu dielectric, rezistoare, sursă de difuze pentru tranzistoare, izolator al CI, electrod de poartă în CI-MOS, porți în dispozitivele cuplate prin sarcină, celule solare.
a Si	Celule solare
Ge	Diode tunel, diode varactor, tranzistoare de înaltă frecvență, fotodiode cu heterojoncțiune, celule solare.
SiC	Înveliș protector pentru susceptori de grafit, redresoare de putere și temperaturi mari, detectoare de particule, diode electroluminiscente, dispozitive MOS de înaltă frecvență, catozi reci
BN	Dielectric, capacitori, sursă de difuzie,
BP	Dispozitive fotovoltaice
AlN	Material dielectric pentru dispozitive și CI cu siliciu, material piezoelectric pentru dispozitivele cu unde acustice de suprafață
AlP	Diode electroluminescente
AlAs	Diode electroluminescente, celule solare
AlSb	Celule solare
GaN	Diode electroluminescente
GaP	Diode electroluminescente, emitori secundari cu afinitate negativă de electroni (dinode în tuburile fotomultiplicatoare), celule solare
GaAs	Diode rectificatoare și tranzistoare de temperatură înaltă, tiristoare, diode Schockley, diode Gunn, diode IMPATT, diode varactor, diode cu barieră Schottky, tranzistoare cu efect de cîmp de microunde metal-semiconductor, diode tunel, fotoconductor, heterojoncțiuni, fotodiode, celule solare, diode electroluminescente IR, fotocatozi cu afinitate negativă de electroni în tuburile fotomultiplicatoare și video, circuite integrate digitale, dispozitive cuplate prin sarcină
GaSb	Diode laser
InP	Diode Gunn, celule solare, diode laser
InAs	Diode laser, tranzistoare peliculare,
InSb	Fotodetectoare, laseri dispozitive cu efect Hall, mixeri de microunde, traductoare de deformare, aplicații magnetorezistive
$GaAs_{1-x}P_x$	Redresoare și tranzistoare de temperatură înaltă, diode electroluminescente, fotocatozi, diode Gunn, diode IMPATT tranzistoare cu efect de cîmp de microunde, diode laser.
$InAs_{1-x}P_x$	Fotocatozi, aplicații electrooptice, aplicații de microunde, diode cu rezistență negativă controlate de curent, dispozitive cu viteză de drift a electronilor mare, diode laser

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 15.1 (continuare)

Strat	Aplicații
$InAs_{1-x}Sb_x$	Diode laser
$GaAs_{1-x}Sb_x$	Fotocatozi, diode laser
$Ga_{1-x}In_xAs$	Tranzistoare cu efect de cîmp cu barieră Schottky de microunde, fotocatozi IR, fotodiode, diode electroluminecente, laseri
$Ga_{1-x}In_xP$	Diode electroluminiscente, diode laser
$Ga_{1-x}Al_xAs$	Diode laser, diode electroluminescente, celule solare
$In_xAl_{1-x}P$	Diode electroluminescente, diode laser
$Ga_xAl_{1-x}Sb$	Dispozitive electrooptice în IR apropiat
$Ga_{1-x}Al_xP$	Diode electroluminescente
$Ga_xIn_{1-x}Sb$	Diode electroluminescente
$In_{1-x}\ Ga_xAs_y\ P_{1-y}$	Diode laser, fotodiode, fotocatozi
ZnO	Element piezoelectric în dispozitivele cu unde acustice de suprafață (traductoare, ghiduri de undă, amplificatoare, linii de întîrziere ultrasonice), ghiduri de undă optice, deflectori, detectoare de gaze, diode laser
ZnS	Diode electroluminescente, diode laser
ZnSe	Fotoconductori, dispozitive electroluminiscente, traductori ultrasonici, laseri
ZnTe	Aplicații optoelectronice (laseri, diode electroluminescente)
CdS	Fotoconductori, celule solare, dispozitive piezoelectrice, tranzistoare peliculare, laseri
CdSe	Fotoconductori, celule solare, detectoare de particule, laseri
CdTe	Aplicații fotovoltaice, laseri
$CdS_{1-x}Se_x$	Laseri
$Zn_{1-x}Cd_xS$	Laseri
$Cd_{1-x}Hg_xTe$	Fotoconductori, fotodiode, laseri
$Pb_{1-x}Sn_xTe$	Fotodiode, fotoconductori, laseri
$Pb_{1-x}Sn_xSe$	Laseri
PbS	Fotoconductori, laseri
PbTe	Detectori IR, laseri
$PbS_{1-x}Se_x$	Laseri
PbSe	Laseri
PbO	Fotoconductori în camerele TV
Calcogenuri (Si—Te—As)	Aplicații de comutație, de memorie și de afișarea informațiilor
SiO_2 și Sticle	Izolator dielectric, pasivant al suprafețelor și al joncțiunilor semiconductoare, asigurarea protecției mecanice și chimice, barieră contra migrării ionilor, dielectric de poartă în structurile MOS, element de capacitate, sursă de difuzie solid — solid, mască contra difuziei dopanților, mască de corodare chimică în tehnologia dispozitivelor semiconductoare și a circuitelor integrate (tranzistori *npn* și *pnp*, CI bipolare lineare și digitale, CI—MOS, CI—CMOS, tranzistor MOS, dispozitive de înaltă tensiune, dispozitive de putere și tensiune înaltă).
Si_3N_4	Mască de difuzie, mască de corodare chimică, mască de oxidare, pasivant, izolator electric, element de memorie, izolator de poartă în tehnologie DS și CI (diode redresoare de putere mare, tranzistori planari, MESA, cu contacte extinse, tranzistoare cu efecte de cîmp cu poartă izolată, dispozitive de memorie MNOS, diode de microunde, CI bipolare și MOS), strat antireflectant în celulele solare, material de lipire a sticlei de metal.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 15.1 (continuare)

Strat	Aplicații
Al_2O_3	Izolator dielectric, izolator de poartă, pasivant, material rezistent la radiații ionizante, mască de difuzie, element de memorie în tehnologia DS și CI, acoperirea protectoare a sculelor așchietoare
Polimeri	Material de încapsulare a DS, izolator electric
W	metalizarea DS și CI, conductori în CI hibride de microunde
Mo	Diode Schottky, măști de corodare și difuzie, porți în structurile MOS, element de interconectare în CI
Pt	Contacte chimice, diode Schottky, barieră de difuzie
Ta	Conductor în CI
Al, Cr, Ni, V	Acoperiri protectoare ale metalelor
aliaje	Acoperiri protectoare ale metalelor
SnO_2, In_2O_3	Electrozi transparenți în încălzitoare, dispozitive de afișare cu cristale lichide și tuburi video (vidiconi), reflectori de IR, acoperiri antistatice, rezistori cu strat subțire, acoperiri protectoare pe vase de sticlă, celule solare cu heterojoncțiuni
MB_x și B	Acoperiri refractare
MC_x și C	Rezistoare, materiale rezistente la uzură, acoperiri protectoare la atacul chimic, bariere contra difuziei, protecție contra oxidării la temperaturi înalte
MSi_x	Învelișuri de protecție, contacte de rezistivitate scăzută, bariere Schottky, straturi conductoare
MN_x	Rezistori, materiale de protecție contra coroziunii, uzurii și oxidării
MO_x	Izolatori, învelișuri protectoare la temperaturi înalte, acoperiri rezistente la uzură
Nb_3Sn, Nb_3Ge	Magneți supraconductori, cabluri de transmisie supraconductoare
$R_3Fe_5O_{12}$	Memorii cu bule magnetice, filtre de microunde, dispozitive magnetostatice cu unde de suprafață
MFe_2O_4	Dispozitive de microunde, dispozitive de memorie
Fe_2O_3	Fotomăști, filtre optice
CrO_2	Element de înregistrare magnetică, memorii magneto-optice
$PbFe_{12}P_{19}$	Fotomăști semitransparente.

15.1.2. Aplicațiile depunerilor chimice din vapori de straturi subțiri în tehnologiile utilizate în electronică și microelectronică

Tehnologia planară. Tehnologia fabricării dispozitivelor semiconductoare și circuitelor întegrate în industria semiconductoarelor este dominată de un element excepțional, siliciul, care este ușor accesibil într-o înaltă puritate și perfecțiune cristalină la un preț acceptabil [170, 171]. Practic întreg materialul de siliciu folosit astăzi în microelectronică este obținut prin DCV pornind de la compuși ca triclorosilan (din care se obține Si masiv) sau tetraclorură de siliciu (din care se obține Si epitaxial). În al doilea rînd, circuitele integrate care au cea mai mare pondere în microelectronică sînt realizate exclusiv din siliciu. Tehnologia de procesare de bază (tehnologie planară) a DS și CI folo-

Scanned with OKEN Scanner

seşte metode ca epitaxia, difuzia, pasivarea suprafeţei dispozitivelor şi interconectarea metalică, în care, cu excepţia ultimei, sînt implicate într-o măsură foarte mare depunerile chimice din vapori. Alte materiale ca germaniu şi compuşii semiconductori beneficiază, de asemenea, de procesele de depuneri chimice din vapori.

Iniţial tehnologia dispozitivelor semiconductoare se baza pe formarea joncţiunilor prin creştere din topitură (aliere), sau prin dublă difuzie pe cele două feţe opuse ale plachetei de siliciu. Dar dispozitivele (tranzistoare) realizate astfel implică rezistenţe interne mari care le limitează performanţele. În prezent, DS şi CI se realizează în majoritate prin tehnologia planară. Tehnologia planară este tehnologia de realizare a dispozitivelor semiconductoare şi circuitelor integrate bazată pe executarea unei serii de operaţii la suprafaţă exterioară a plachetei de siliciu monocristalin în cursul căruia suprafaţa acestuia rămîne aproximativ plată. În cazul tehnologiei planare spre deosebire de tehnologia, obţinerii joncţiunilor prin aliere sau prin dublă difuzie (mesa). cele două joncţiuni (ale unui tranzistor) sînt aduse într-un plan comun de pe suprafaţa plachetei şi regiunile în care joncţiunile ating suprafaţa sînt acoperite cu un strat protector de oxid. Tehnologia planar-epitoxială care porneşte de la utilizarea plachetelor de siliciu planare de diametre 3/4''—5'' pe care se depune un strat epitaxial de siliciu de 2—15 μm a condus la realizarea de dispozitive cu caracteristici electronice bune, datorită asigurării concomitente de rezistenţe interne mici şi de tensiuni de străpungere mari la polarizări inverse. Această tehnologie (fig. 15.1) constă din diverse procese succesive bazate pe straturi subţiri (în care un loc central îl ocupă cele depuse chimic din vapori) prin care se definesc zonele active sau regiunile izolatoare pe plachetă (procese fotolitografice, procese de difuzie, procese de depuneri de straturi dielectrice, procese de depuneri de straturi metalice, etc.). Placheta de Si este acoperită la început cu un strat izolant, constînd în general din SiO_2, format prin oxidarea termică. În acest strat sînt decupate ferestre printr-un proces fotolitografic şi se efectuează ulterior difuzia impurităţilor. Stratul izolant de SiO_2 serveşte ca mască contra difuziei ca protecţie de suprafaţă a joncţiunii p—n şi la susţinerea configuraţiei, de metalizare. Unele tipuri de DS şi CI se pot fabrica prin tehnologia planară a siliciului fără utilizarea depunerii epitaxiale.

Tehnologia planară — tehnologia actuală a realizării dispozitivelor semiconductoare şi circuitelor integrate evoluează permanent, aceasta avînd drept rezultate apariţia de tehnologii îmbunătăţite cum ar fi: tehnologia *o*xidării *lo*cale a *s*iliciului (LOCOS), tehnologia PLESA (un hibrid între procesul *p*lanar şi mes*a*), tehnologia contactelor extinse, tehnologia de pasivare cu *s*iliciu *p*olicristalin semi*i*zolant (SiPOS) etc. [170—178].

În domeniul circuitelor integrate există două tehnologii planare principale: tehnologia colectorului îngropat (tehnologia bipolară) uti-

lizată la realizarea CI bipolare și tehnologia MOS care servește la realizarea CI—MOS [177].

De asemenea, tehnologia planară s-a extins și la compusul semiconductor GaAs care teoretic, datorită unei benzi interzise mai mari și a unei mobilități electronice mai mare, trebuie să conducă la dispozitive superioare celor cu Ge sau Si. Deoarece tehnologia GaAs este mai dificilă și mai puțin avansată în comparație cu cea a semiconductorilor elementari, realizarea tranzistoarelor bipolare, a tranzistoarelor

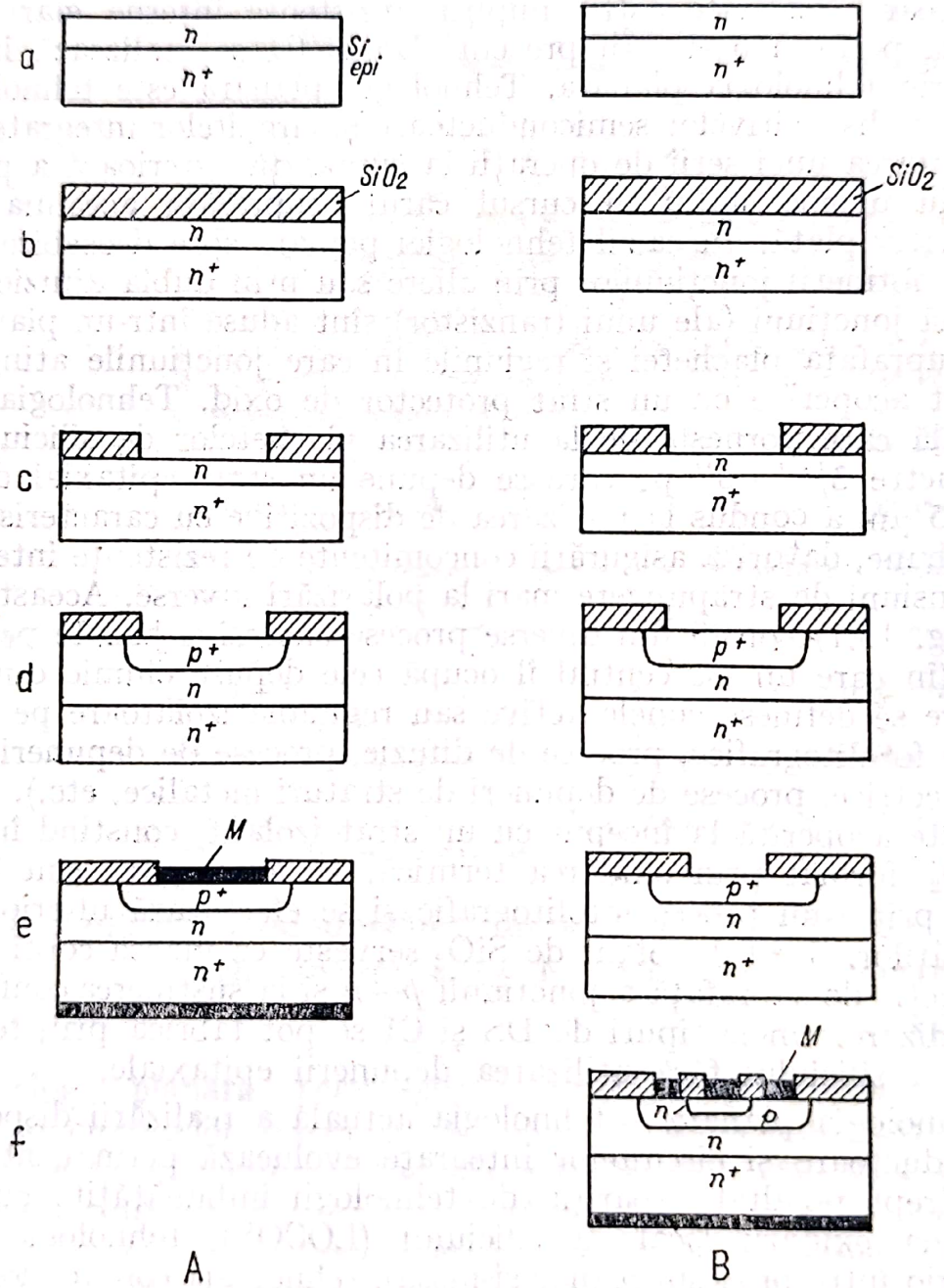


Fig. 15.1. Etapele fabricării prin tehnologia planară a unei:
A — diode epitaxiale: *a* — substratul de Si epitaxial; *b* — mascarea și pasivarea cu SiO_2 termic; *c* — deschiderea ferestrelor de difuzie; *d* — difuzia tip *p*; *e* — depunerea contactelor ohmice;
B — transistor epitaxial: *a*—*d*—ca în cazul diodei; *e* — formarea măștii de oxid și difuzia tip *n*; *f* — formarea stratului de SiO_2 termic, corodarea selectivă a acestuia și depunerea contactelor metalice.

cu efect de cîmp cu poartă izolată (tranzistori MIS) precum și a circuitelor integrate se află abia la început [176].

Tehnologia oxidării locale a Si (LOCOS). Permite înlăturarea unor dezavantaje ale tehnologiei planare convenționale cum ar fi: necesitatea unui strat relativ gros de SiO_2 termic (~ 1 μm) care îngreuiază procesul de fotocorodare și de metalizare, curbarea joncțiunii *pn* lîngă marginile ferestrei care în unele cazuri conduce la o capacitate excesivă și la o scădere a tensiunii de străpungere [172].

Tehnologia LOCOS prin care se pot realiza atît tranzistori bipolari cît și tranzistori MOS se bazează pe oxidarea locală a Si la aplicarea unei măști de Si_3N_4. Dacă în structurile planare convenționale stratul de oxid se află complet deasupra nivelului suprafeței siliciului din fereastră în oricare din cele trei structuri LOCOS (structură cu oxidul parțial scufundat în Si, structură plată sau structură cu nivelul oxidului local sub nivelul superior al plachetei de Si) cel puțin o parte din oxid se află la un nivel inferior (fig. 15.2 *A*).

Tehnologia PLESA. Este un hibrid al proceselor clasice planar și MESA preluînd avantajele fiecăruia. Tehnologia MESA este o tehnologie de realizare a dispozitivelor semiconductoare în care plachetele de Si au marginea corodată în formă concavă. În cadrul tehnologiei PLESA înainte de orice difuzie se formează structurile de platou înalt (MESA) prin corodarea plachetei mascate cu un strat dublu de Si_3N_4—SiO_2 (fig. 15.2, *B*), care ulterior se pasivează prin oxidare termică la temperaturi înalte. Urmează difuziile convenționale prin ferestre care produc joncțiuni *p*—*n* ca în tehnologia planară. Tehnologia PLESA permite realizarea de dispozitive în care joncțiunile au o geometrie mesa, care are drept rezultat caracteristici electrice excelente cum ar fi curenți de scurgere la polarizare inversă scăzuți, o stabilitate excelentă a curenților de scurgere în condițiile solicitărilor de temperatură-timp [173].

Tehnologia contactelor extinse. Permite fabricarea de dispozitive în care în locul încapsulării etanșe la vid, se aplică o etanșare a joncțiunilor cu un strat izolator constînd dintr-un strat de Si_3N_4 depus pe SiO_2 existent și o metalizare cu contacte extinse de siliciură de platină-titan-platină-aur (Pt_5Si_2—Ti—Pt—Au) Prin această tehnologie (fig. 15.2, *C*) s-au fabricat tranzistoare bipolare cu o mare siguranță în funcționare și dispozitive C—MOS [174].

Tehnologia pasivării cu siliciu policristalin semiizolant (SIPOS). Înlătură o serie de neajunsuri ale tehnologiei planare bazate pe izolarea joncțiunilor cu un strat dielectric de SiO_2 ca: apariția unei sarcini pozitive fixe în stratul de SiO_2 lîngă interfața acestuia cu substratul de Si, care tinde să provoace acumularea electronilor în Si tip *n* sau un strat de inversie în Si tip *p*, făcînd astfel dificlă producerea tranzistorilor planari de înaltă tensiune; sarcina electrică acumulată sau contaminarea ionică din stratul pasivant induce sarcini de polaritate opusă în regiunea suprafeței substratului de Si, modulînd astfel conductivitatea regiunii

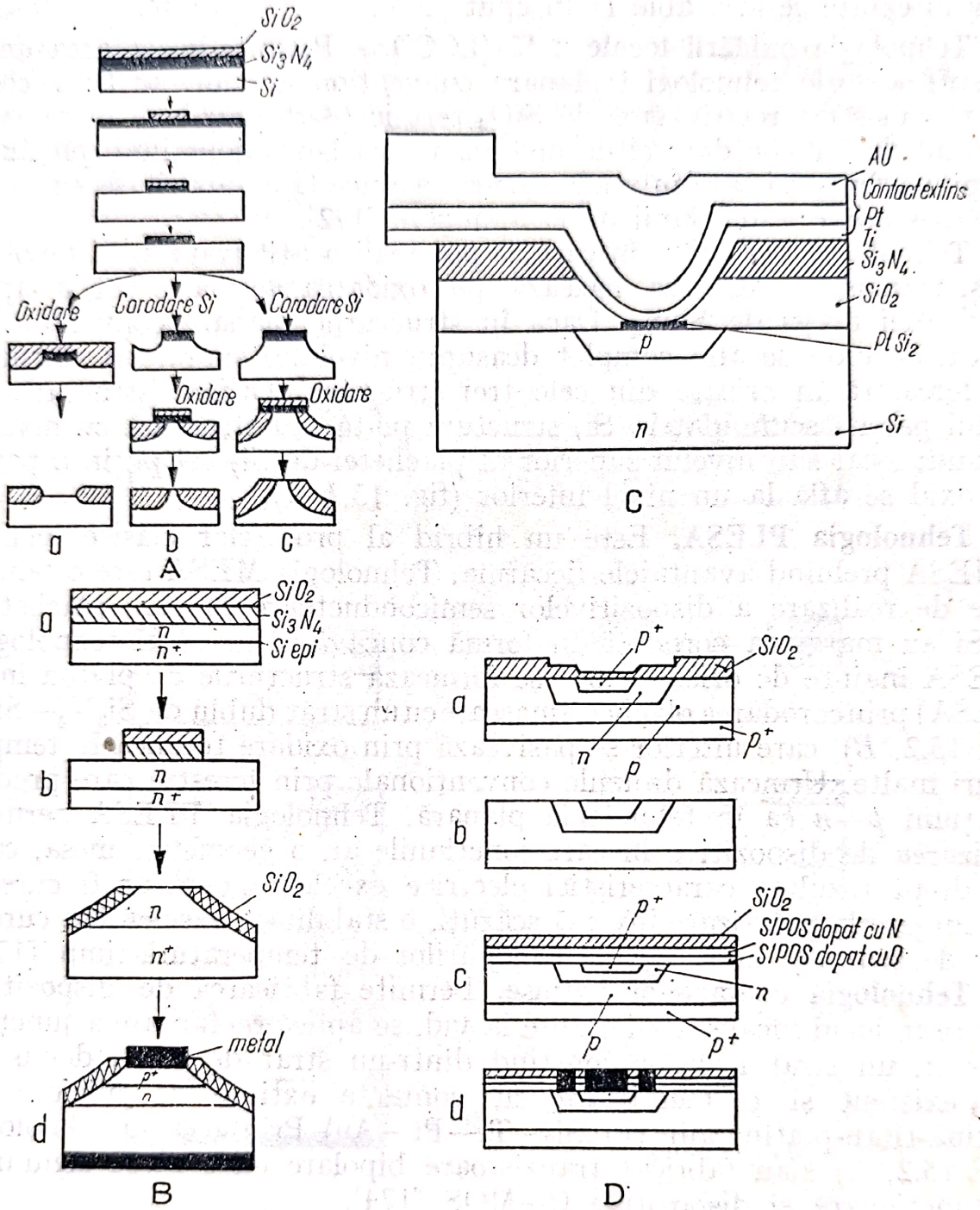


Fig. 15.2. Alte tehnologii utilizate la fabricarea structurilor dispozitivelor semiconductoare:

A — tehnologia oxidării locale a siliciului (LOCOS): *a* — structură cu SiO_2 parțial scufundat în plachete de Si; *b* — structură plată; *c* — structură MESA;
B — tehnologia PLESA (planar + MESA); *a* — depunerea straturilor de Si_3N_4 și SiO_2; *b* — îndepărtarea selectivă a SiO_2 și Si_3N_4 cu soluții de HF respectiv H_3PO_4; *c* — oxidarea termică a Si pentru formarea stratului pasivant; *d* — difuzia și metalizarea;
C — contacte extinse și joncțiuni pasivate cu SiO_2—Si_3N_4 în tehnologia contactelor extinse;
D — tranzistor fabricat prin tehnologia de pasivare cu siliciu policristalin semiizolant (SIPOS): *a* — structura obținută după difuzia emitorului și bazei; *b* — îndepărtarea SiO_2 termic, *c* — depunerea stratului triplu de pasivare (SIPOS dopat cu O, SIPOS dopat cu N și SiO_2); *d* — deschiderea ferestrelor și depunerea contactelor metalice.

de suprafață a dispozitivelor; degradarea caracteristicilor dispozitivelor planare prin străpungerea în avalanșă a joncțiunilor p—n. Într-adevăr, utilizarea unui strat de Si policristalin dopat cu oxigen pentru pasivarea suprafeței dispozitivelor cu siliciu rezolvă aceste probleme deoarece stratul este semiizolant și aproape neutru din punct de vedere electric (nu include sarcini ionice). Peste stratul de Si poli dopat cu oxigen se așază un strat de Si poli dopat cu azot (Si_3N_4 cu exces de siliciu) care împiedică apa sau ionii de Si să atingă suprafața Si și un strat de SiO_2 care împiedică străpungerea dielectrică a SiPOS la tensiuni înalte. Astfel dispozitivul pasivat triplu funcționează stabil chiar dacă este expus contaminării ionice sau cîmpurilor electrice externe. Straturile de SIPOS dopate cu oxigen (20 % oxigen) sau cu azot (50 % azot) se obțin din sistemele SiH_4—N_2O—N_2 (650°C) respectiv SiH_4—NH_3—N_2 (650°C) și se corodează cu amestecul 6 H_2O_2—1HF—10 NH_4F care lasă neatacat substratul de siliciu. Tehnologia SIPOS (fig. 15.2, *D*) permite realizarea de tranzistoare de tensiune înaltă cu caracteristici stabile, îmbunătățite [175].

Tehnologia circuitelor integrate bipolare (tehnologia colectorului îngropat). Utilizează structuri de siliciu depus epitaxial cu colector (strat) îngropat (regiuni de tip n^+), acesta fiind absolut necesar pentru a asigura o conductivitate mai bună între emitor-bază-colector. Difuzia impurităților n^+ are loc de obicei din sursa de Sb_2O_5 în tub închis ($\rho \approx 20\,\Omega/\square$ și $X_j \approx 4$ μm) printr-un strat mascant de SiO_2. După îndepărtarea oxidului se crește un strat de Si epitaxial apoi se realizează elementele pasive și active ale circuitului prin procese de difuzie, în conformitate cu proiectul structurilor integrate (fig. 15.3).

Tehnologia MOS (metal-oxid-semiconductor). Se referă la realizarea tranzistorilor cu efect de cîmp MOS (TEC—MOS) care se pot utiliza atît ca dispozitive discrete cît și mai ales, în circuitele integrate MOS. Tranzistorul cu efect de cîmp se formează, ca și dispozitivele bipolare, pe un substrat de Si tip p sau n, în care în porțiunile neacoperite de SiO_2 se difuzează regiunile sursei și drenei, iar în final se obțin conexiunile electrice prin metalizare. După cum arată numele, tranzistorul cu efect de cîmp funcționează cu ajutorul efectului de cîmp care este produs în canalul dintre sursă și drenă de către tensiunea pe poartă. În afară de tehnologia standard, tehnologia MOS cu poartă de metal (fig. 15.4, *A*) s-au elaborat diverse variante tehnologice cum sînt tehnologia MOS cu poartă de Si care permite realizarea de TEC—MOS cu tensiune de prag scăzute (fig. 15.4, *B*) și tehnologia structurilor complementare MOS (tehnologia C—MOS) care folosește o combinație de TEC—MOS de polaritate opusă (TEC—MOS cu canal n și TEC—MOS cu canal p) în vederea asigurării unor performanțe deosebite (consum

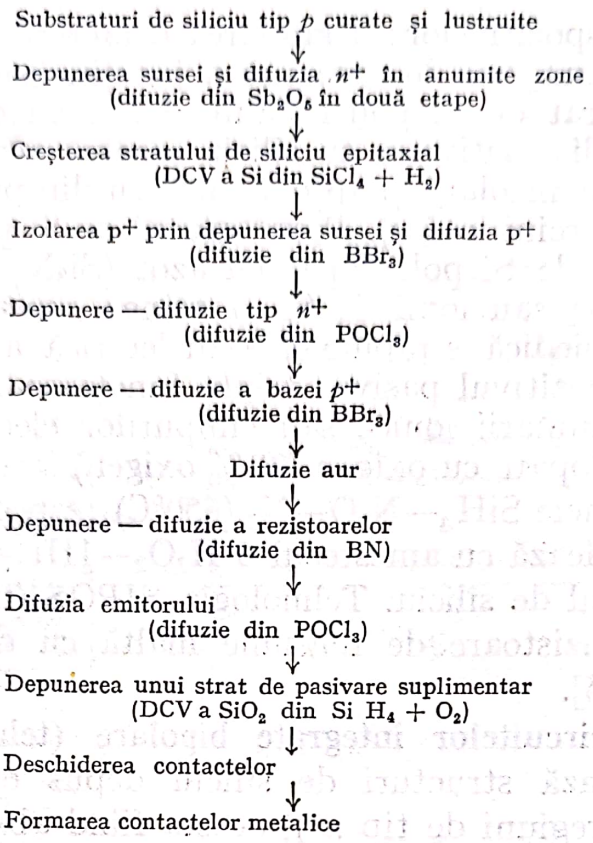


Fig. 15.3. Etapele fabricației circuitelor integrate bipolare (tehnologia bipolară).

de putere redus, viteză mare) ale circuitelor realizate (fig. 15.4, *C*). Alte îmbunătățiri ca utilizarea unor noi izolanți de grilă Si_3N_4 (sau Al_3O_3) asigură realizarea de tranzistori cu caracteristici stabile prin eliminarea efectelor produse de sarcinile din oxid și tensiuni de prag scăzute sau utilizate de substraturi de safir sau spinel asigură realizarea de tranzistoare cu performanțe de frecvență ridicate (tehnologia SOS).

Tehnologia SOS.[1] Se bazează pe depunerea straturilor epitaxiale de siliciu pe un substrat izolant, de obicei, safir [178]. Principalele avantaje ale tehnologiei SOS constau în: reducerea capacității parazite (datorită substratului) de electrod și interelectrozi, ceea ce permite realizarea de viteze mari și de performanțe de frecvență ridicată; reducerea considerabilă a suprafeței elementelor componente ale circuitelor datorită izolării dielectrice simple asigurate de substrat. Dezavantajele tehnologiei SOS provin în majoritate din proprietățile materialului straturile heteroepitaxiale de Si prezentînd unele caracteristici fizice și electronice inferioare celor ale Si monocristalin masiv. În timp ce dezvoltarea tehnologiei bipolare în SOS este împiedicată de densitatea mare de defecte și de timpul de viață scăzut al purtătorilor, tehnologia MOS a făcut progrese însemnate deoarece mobilitățile purtătorilor sînt

[1] SOS = silicon on sapphire

comparabile cu cele din TEC—MOS realizate pe siliciu masiv. Procesele SOS sînt în esență procese MOS avînd aceleași etape ca cele utilizate în cazul siliciului masiv, anume, producerea oxidului de poartă, doparea canalului, definirea porții, metalizarea și pasivarea. Diferența

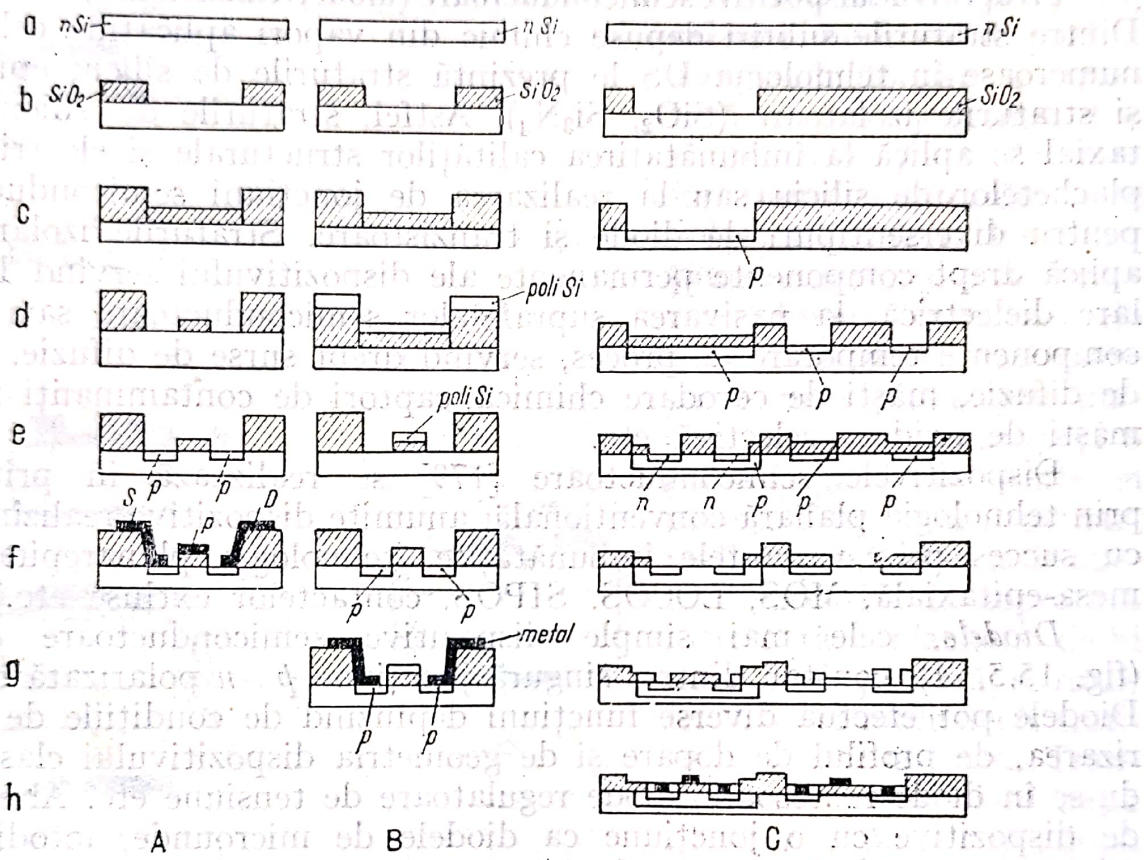


Fig. 15.4. Etapele de fabricare a circuitelor integrate MOS (tehnologia MOS):

A — structuri MOS cu poartă de metal; *a* — placheta de siliciu tip *n*; *b* — creșterea și corodarea prin mască (selectivă) a SiO_2 crescut termic; *c* — creșterea izolatorului de poartă (SiO_2); *d* — deschiderea ferestrelor sursei și drenei; *e* — difuzia borului; *f* — formarea contactelor metalice.

B — structuri MOS cu poartă de siliciu policristalin: *a* — plachetă de Si; *b* — oxidarea termică; *c* — creșterea izolatorului de poartă; *d* — depunerea chimică din vapori a siliciului policristalin; *e* — deschiderea ferestrelor sursei și drenei; *f* — difuzia borului; *f* — formarea contactelor metalice.

C — structuri MOS complementare (C—MOS): *a* — placheta de Si; *b* — oxidarea termică și corodarea prin mască; *c* — prima difuzie a borului; *d* — a doua difuzie a borului în zonele delimitate în stratul de SiO_2 crescut termic anterior; *e* — difuzia fosforului în zonele delimitate în stratul de SiO_2 crescut termic; *f* — corodarea SiO_2 prin mască în vederea delimitării zonelor de poartă; *g* — oxidarea porților și delimitarea prin mască a zonelor de contact; *h* — obținerea contactelor metalice (prin metalizarea structurii și corodare printr-o mască adecvată de fotorezist).

esențială constă în aceea că siliciul care nu joacă un rol activ este îndepărtat prin corodarea sau convertit într-un oxid neconducător, în acest mod delimitîndu-se zone separate de siliciu. Prin tehnologia SOS—MOS se realizează, structuri cu poartă de metal, structuri cu poartă de siliciu sau structuri complementare.

15.1.3. Aplicațiile depunerilor chimice din vapori de straturi subțiri la fabricarea structurilor dispozitivelor semiconductoare și a circuitelor integrate

Structuri de dispozitive semiconductoare (diode, tranzistoare, tiristoare). Dintre straturile subțiri depuse chimic din vapori aplicațiile cele mai numeroase în tehnologia DS le prezintă straturile de siliciu epitaxial și straturile izolatoare (SiO_2, Si_3N_4). Astfel, straturile de siliciu epitaxial se aplică la îmbunătățirea calităților structurale și electrice ale plachetelor de siliciu sau la realizarea de joncțiuni semiconductoare pentru diverse tipuri de diode și tranzistoare. Straturile izolante se aplică drept componente permanente ale dispozitivului servind la izolare dielectrică, la pasivarea suprafețelor semiconductoare sau drept componente temporare de proces, servind drept surse de difuzie, măști de difuzie, măști de corodare chimică, captori de contaminanți ionici, măști de oxidare selectivă etc.

Dispozitivele semiconductoare [179] se realizează în principal prin tehnologia planară convențională, anumite dispozitive realizîndu-se cu succes prin variantele îmbunătățite (tehnologia planarepitaxială, mesa-epitaxială, MOS, LOCOS, SIPOS, contactelor extinse etc.).

Diodele, cele mai simple dispozitive semiconductoare active (fig. 15.5, *A*), constau dintr-o singură joncțiune p—n polarizată direct. Diodele pot efectua diverse funcțiuni depinzînd de condițiile de polarizarea, de profilul de dopare și de geometria dispozitivului clasificîndu-se în diode redresoare, diode regulatoare de tensiune etc. Alte clase de dispozitive cu o joncțiune ca diodele de microunde, fotodiodele, diodele electroluminescente, diodele laser, au aplicații în tehnica frecvențelor înalte și în optoelectronică. Dintre metodele de fabricație a joncțiunilor, metoda alierii, metoda difuziei mesa, metoda difuziei planare ultima a căpătat cea mai mare extindere. Într-adevăr procesul planar implică în esență lăsarea unui strat de oxid termic pe structura dispozitivului după terminarea procesului de difuzie și de trasare a configurațiilor dopanților. Aceasta permite pasivarea permanentă a joncțiunilor la suprafața siliciului. Din contră la structurile tip MESA joncțiunea este expusă mediului în etapele ulterioare de procesare, ceea ce conduce la deteriorarea parametrilor funcționali ai dispozitivului. În multe cazuri este avantajoasă realizarea diodelor planare prin difuzie pe substrat epitaxial sau prin depunerea epitaxială a unui strat de conductivitate opusă substratului. Pasivarea secundară cu straturi de Si_3N_4 se aplică la diodele redresoare de putere. De asemenea, diodele de putere se pot pasiva cu SiO_2 pirolitic sau cu polimeri obținuți prin DCV, care sînt înlocuitori ai straturilor siliconice care limitează atît randamentul, cît și temperatura de lucru. O clasă deosebită de diode o constituie dispozitivele de interfață ca dioda Schottky și dioda MIS (fig. 15.5, *A*). Dioda Schottky constînd în esență dintr-un contact

Scanned with OKEN Scanner

metal — semiconductor care prezintă proprietăți redresoare se poate realiza prin DCV a unui strat metalic pe un substrat de Si epitaxial sau neepitaxial. Dioda MIS, un dispozitiv util în studiul suprafețelor semiconductoare (Si, GaAs etc.) conține drept izolator unul din straturile DCV: SiO_2, $SiO_2—Si_3H_4$, $SiO_2—Al_2O_3$ etc.

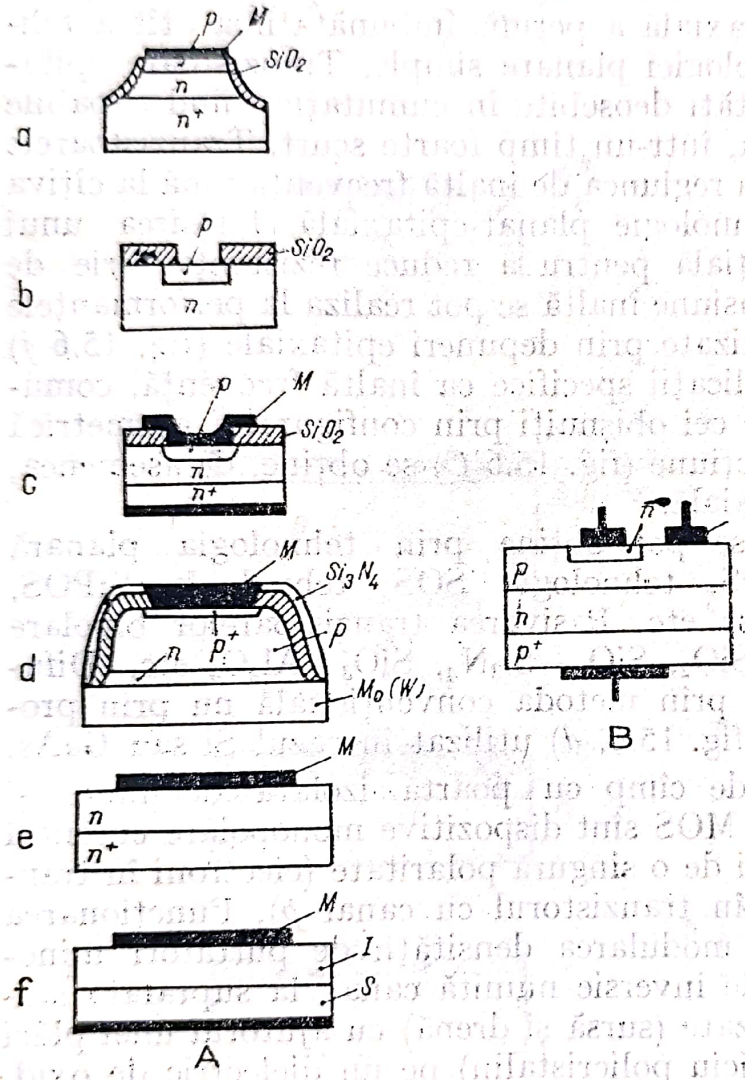


Fig. 15.5. Structuri de diode:

a — dioda mesa realizată prin difuzie pe substrat epitaxial; *b* — diodă planară; *c* — diodă planară epitaxială; *d* — diodă redresoare de putere pasivată cu $SiO_2—Si_3N_4$; *e* — diodă metal semiconductor (dioda cu barieră Schottky); *f* — dioda MIS, *B* — Structura unui tiristor, constînd dintr-un substrat tip *n* pe care s-au depus epitaxial pe ambele părți două straturi tip *p* și p^+, formîndu-se apoi prin difuzie o zonă tip n^+.

Tranzistorul cu joncțiuni, cel mai important dispozitiv semiconductor, are o structură cu două joncțiuni *p—n—p* sau *n—p—n*, în care joncțiunea emitorului este polarizată direct, iar joncțiunea colectorului este polarizată invers. Tranzistoarele se fabrică în cea mai mare parte prin tehnologia planară, prin care se acoperă o gamă largă de frecvențe și puteri. Tranzistorul planar, realizat printr-o serie de operații succesive la suprafața exterioară a plachetei de Si (tehnologia planară) se realizează mai simplu decît tranzistorul aliat sau mesa. Tranzistoarele se pot clasa după structură (*npn* și *pnp*), după principiul de funcționare (tranzistoare bipolare și mopolare, ultimele funcționînd pe baza unui singur tip de purtători, electroni sau găuri), după diversele funcțiuni îndeplinite în circuitele electronice (tranzistoare de amplificare, de comutație, de memorie etc.), după frecvența de lucru (de joasă, medie și înaltă frecvență), după puterea și tensiunea admisibilă (de putere mică, medie sau mare, de tensiune joasă, medie sau înaltă, de tensiuni și puteri mari etc.), după tehnologia de realizare (tranzistoare aliate, mesa și planare), după natura substratului semiconductor (tranzistoarele cu Si, Ge, GaAs), după tipul joncțiunii (cu homojoncțiuni sau cu heterojoncțiuni). Tranzistoarele planare pot fi de mai multe tipuri funcție de varianta

tehnologică de obținere: tranzistoare planar-epitaxiale, tranzistoare planar-difuzate, tranzistoare cu contacte extinse,tranzistoare SiPOS, tranzistor LOCOS, tranzistor MOS, tranzistor SOS—MOS etc. Etapele tehnologice ale realizării unui tranzistor planar sînt prezentate în fig. 15.1, *B*, iar structurile principalelor tipuri de tranzistoare în fig. 15.6.

Procesele DCV se aplică la fabricarea tuturor tipurilor de tranzistoare. Astfel tehnologia epitaxială a permis îmbunătățirea atît a tehnologiei MESA cît și a tehnologiei planare simple. Tranzistoare epitaxiale mesa și planare au calități deosebite în cumutație, fiind capabile să treacă dintr-o stare în alta, într-un timp foarte scurt. Tranzistoarele de microunde (care lucrează în regiunea de înaltă frecvență pînă la cîțiva GHz) sînt realizate prin tehnologie planar-epitaxială, folosirea unui substrat epitaxial fiind esențială pentru a reduce rezistența serie de colector. Tranzistoarele de tensiune înaltă se pot realiza la performanțele dorite utilizînd joncțiuni realizate prin depuneri epitaxiale (fig. 15.6 *j*) Tranzistoarele utilizate în aplicații specifice ca înaltă frecvență, comutație, putere se deosebesc de cei obișnuiți prin configurația geometrică specifică. Tranzistorul unijoncțiune (fig. 15.6 *C*) se obține, de asemenea, prin tehnologia planar-epitaxială.

Tranzistoarele bipolare se pot obține prin tehnologia planară standard, tehnologia LOCOS, tehnologia SOS, tehnologia SiPOS, tehnologia contactelor extrase etc. Pasivarea tranzistoarelor bipolare se realizează cu straturi de SiO_2, $SiO_2—Si_3N_4$, $SiO_3—Al_2O_3$ etc. Difuzia joncțiunilor se realizează prin metoda convențională nu prin procedeul bazat pe oxizi dopați (fig. 15.6, *d*) utilizat în cazul Si sau GaAs.

Tranzistoarele cu efect de cîmp cu poartă izolată denumite și tranzistoare cu efect de cîmp MOS sînt dispozitive monopolare curentul fiind transportat de purtătorii de o singură polaritate (electroni în tranzistorul cu canal *n* și găuri în tranzistorul cu canal *p*). Funcționarea tranzistoarelor MOS implică modularea densității de purtători minoritari într-o regiune subțire de inversie numită canal, la suprafața siliciului între două regiuni difuzate (sursă și drenă) cu ajutorul unei plăci de cîmp (de obicei Al sau siliciu policristalin) pe un dielectric de oxid. Structura tranzistorului MOS poate conține porți confecționate din diverse materiale DCV ca siliciu policristalin, Mo, $MoSi_2$ și izolatori de poartă ca SiO_2 pirolitic, Si_3N_4, Al_2O_3. În ultimul timp au apărut concepte noi de dispozitive MOS ca tranzistorul de memorie MNOS, tranzistorul D—MOS și V—MOS.

Tranzistorul MNOS (utilizat în circuitele de memorie semiconductoare nevolatile) permite stocarea sarcinii în Si_3N_4 lîngă interfața $SiO_2—Si_3N_4$ · SiO_2 folosit este foarte subțire (15—30 Å) și sarcinile induse de un potențial adecvat aplicat, tunelează de la Si prin oxid la interfața $SiO_2—Si_3N_4$. Avantajul acestui tip de structură asupra memoriilor convenționale bipolare sau MOS constă în aceea că informația stocată nu este pierdută în cazul întreruperii alimentării cu curent. Structura

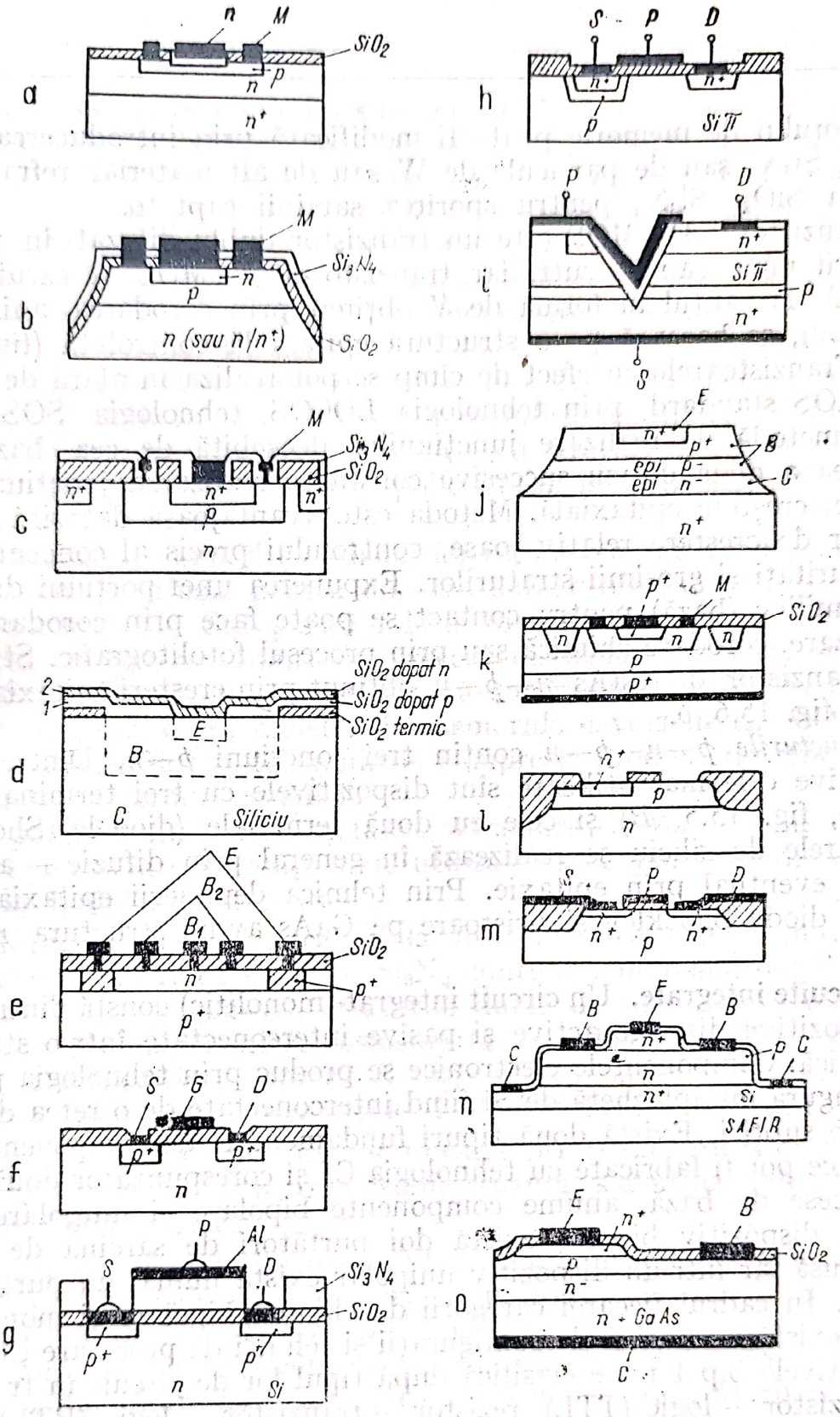


Fig. 15.6. Structuri de tranzistori:

a — tranzistor *npn* planar epitaxial (de joasă frecvență, de comutație, de microunde); *b* — tranzistor *npn* MESA (sau MESA epitaxial) pasivat cu strat dublu de SiO_2—Si_3N_4; *c* — tranzistor *npn* pasivat cu SiO_2—Si_3N_4; *d* — tranzistor fabricat folosind depuneri succesive de surse de oxizi dopați pentru difuzie: *1* — SiO_2 dopat depus la temperaturi joase ce conțin dopantul bazei (*p*); 2 — SiO_2 dopat depus la temperaturi joase ce conțin dopantul emitorului (*n*); *e* — tranzistor unijoncțiune planar epitaxial; *f* — tranzistor MOS; *g* — tranzistor de memorie MNOS; *h* — tranzistor D—MOS; *i* — tranzistor V—MOS; *j* — tranzistor de înaltă tensiune tip *npn* având o structură MESA, cu bază și colector epitaxiale; *k* — tranzistor de tensiune înaltă *pnp* în structură planară pasivat cu SiO_2 crescut termic; *l* — tranzistor bipolar *npn* obținut prin tehnologia LOCOS; *m* — tranzistor MOS cu canal *n* obținut prin tehnologia LOCOS; *n* — tranzistor bipolar obținut în întregime din straturi de siliciu epitaxial prin tehnologia SOS; *o* — tranzistor *n*—*p*—*n* de GaAs obținut prin creșteri epitaxiale.

Scanned with OKEN Scanner

tranzistorului de memorie poate fi modificată prin introducerea Al_2O_3 în locul Si_3N_4 sau de particule de W sau de alt material refractar la interfața SiO_2—Si_3N_4 pentru sporirea sarcinii captate.

Tranzistorul D—MOS este un tranzistor dublu difuzat în vederea asigurării unui canal scurt, iar tranzistorul V—MOS al cărui nume derivă de la șanțul în formă de V obținut prin corodarea anizotropă a Si (100), se bazează pe o structură epitaxială controlată (fig. 15.6, *h*—*i*). Tranzistoarele cu efect de cîmp se pot realiza în afară de tehnologia MOS standard, prin tehnologia LOCOS, tehnologia SOS etc.

O metodă de realizare joncțiunilor deosebită de cea bazată pe utilizarea a două difuzii succesive constă în realizarea joncțiunilor *in situ* prin creștere epitaxială. Metoda este avantajoasă datorită temperaturilor de creștere relativ joase, controlului precis al concentrațiilor de impurități și grosimii straturilor. Expunerea unei porțiuni din stratul de mijloc (bază) pentru contact se poate face prin corodare, prin pulverizare, corodare chimică sau prin procesul fotolitografic. Structura unui tranzistor de GaAs *n*—*p*—*n* obținut prin creșteri epitaxiale este dată în fig. 15.6, *o*.

Structurile p—n—p—n conțin trei joncțiuni *p*—*n*. Dintre aceste dispozitive cele mai utilizate sînt dispozitivele cu trei terminale (tiristoarele, fig. 15.5, *B*) și cele cu două terminale (diodele Shockley). Tiristoarele de siliciu se realizează în general prin difuzie — aliere — difuzie, eventual prin epitaxie. Prin tehnica depunerii epitaxiale s-au obținut diode Shockley și tiristoare pe GaAs avînd structura n^+—*p*—*n*—p^+.

Circuite integrate. Un circuit integrat (monolitic) constă dintr-o serie de dispozitive discrete active și pasive interconectate într-o structură monolitică. Componentele electronice se produc prin tehnologia planară pe o singură miniplachetă de Si fiind interconectate de o rețea de benzi metalice subțiri. Există două tipuri fundamentale de componente electronice ce pot fi fabricate cu tehnologia CI și corespunzător două tipuri de procese de bază, anume componente bipolare și unipolare [180]. Într-un dispozitiv bipolar există doi purtători de sarcină de polaritate opusă iar într-un dispozitiv unipolar există numai un purtător de sarcină. În cadrul fiecărei categorii de circuite bipolare și monopolare (MOS) există un număr de configurații și tehnici de procesare distincte. Dispozitivele bipolare se clasifică după tipul lor de circuit în tranzistor — tranzistor — logic (TTL), rezistor — tranzistor — logic (RTL), diodă — tranzistor — logic (DTL) etc. Dispozitivele MOS s-au clasificat inițial pe baza tipului de conductivitate (cu canal *p* sau canal *n*), precum și pe baza altor variații de procesare. O altă clasificare a CI, bazată pe aplicațiile lor, le împarte în CI digitale (logice) și CI liniare (analogice).

Straturile depuse chimic din vapori prezintă numeroase aplicații la fabricarea circuitelor integrate, inclusiv a dispozitivelor *i*ntegrate pe *s*cară *l*argă sau foarte *l*argă (LSI).

Scanned with OKEN Scanner

Straturile de Si epitaxial sînt folosite în aprope toate CI bipolare.

Straturile de SiO_2 depuse se folosesc uneori la creșterea grosimii oxizilor de cîmp în CI—MOS, drept măști de implantare ionică și acoperiri ale straturilor implantate ionic înainte de tratamentul termic, drept măști de corodare a straturilor de Si_3N_4.

Straturile de sticlă fosfosilicatică s-a folosit ca dielectric între liniile de siliciu policristalin și stratul de metalizare de deasupra în CI MOS cu poartă de siliciu. De asemenea, s-au utilizat pentru obținerea unui profil înclinat al unui strat de SiO_2 aflat dedesubt, pentru realizarea de margini înclinate ale straturilor metalice delimitate fotolitografic, drept dielectric în sistemele metalizate cu straturi multiple, drept dielectric între două straturi de Si policristalin în dispozitive N—MOS și cuplate prin sarcină.

Straturile de bioxid de siliciu dopate cu bor sau arsen s-au folosit drept surse de difuzie pentru doparea substratului de siliciu.

Straturile de Si_3N_4 s-au folosit drept măști de oxidare pentru obținerea de diverse tipuri de procese de izolare cu oxid scufundat (LOCOS, izoplanar etc.) drept barieră contra ionilor alcalini în CI cu contacte extinse, drept dieletric în memoriile nevolatile tip MOS, drept strat de compensare a tensiunii de compresie produsă de straturile de SiO_2 crescute termic pe siliciu.

Si policristalin dopat, metalele refractare ca Mo, W sau siliciurile metalice refractare ($MoSi_2$) s-au utilizat drept porți în dispozitivele MOS de înaltă performanță.

Straturile dielectrice ca sticla fosfosilicatică, SiO_2, amestecurile Si—SiO_2 (Si dopat cu oxigen), Si_3N_4 conținînd hidrogen obținută prin DCV stimulată de plasmă, straturile duble de nitrură sau oxinitrură depusă în plasmă și sticlă fosfosilicată s-au folosit pentru pasivarea diverselor dispozitive, cum ar fi dispozitivele MOS—LSI încapsulate în plastic ($Si_xN_yH_z$), dispozitivele LSI metalizate cu Ti/Pt, Pd/Au.

Parilena, un polimer organic obținut printr-un proces de polimerizare depunere în condiții de presiune scăzută, s-a utilizat drept înveliș protector în CI hibride.

Circuitele integrate bipolare sînt realizate prin tehnologia bipolară (fig. 15.3). Componentele cele mai importante ale CI bipolare sînt tranzistoarele (fig. 15.7) care, ca și componentele discrete, pot fi de tip *npn* și *pnp*. Deoarece electronii (purtătorii de sarcină în tranzistorii *npn*) au o mobilitate mult mai mare decît găurile (purtătorii de sarcină din tranzistorii *pnp*) rezultă că tranzistorii *npn* vor avea caracteristici electrice (amplificare, timp de răspuns) mai bune, fiind în consecință mai utilizați. Un tranzistor într-un CI bipolar în afară de contactele bazei, emitorului și colectorului, conține regiuni de izolare față de alte componente ale circuitului și un strat îngropat pentru a asigura o cale mai conductivă între colector — bază — emitor (fig. 15.7, *a*). Circuitele integrante bipolare sînt pasivate deseori cu un strat de pasivare secun-

Scanned with OKEN Scanner

dară, de exemplu sticla fosfosilicatică. Dezvoltarea tehnologiei bipolare a avut drept urmare apariția în afară de CI bipolar standard de noi tipuri de structuri de CI bipolare ca de pildă CI bipolar Schottky (fig. 15.7, *c*) care conține în plus o diodă Schottky și circuitul *integrat*

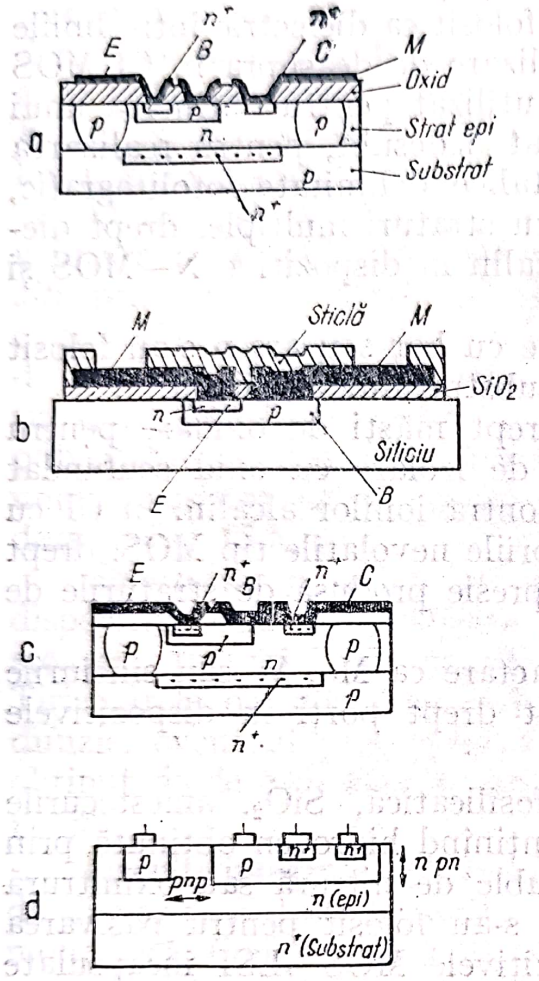


Fig. 15.7. Tranzistori în circuitele integrate bipolare:

a — tranzistor *npn* cu strat îngropat; *b* — tranzistor *npn* cu strat de pasivare secundară (sticlă silicatică) format prin DCV; *c* — tranziator *npn* cu strat îngropat cu barieră Schottky; *d* — tranzistor multielectrod *npn* cuplat cu un tranzistor *pnp* din construcția circuitelor integrate bipolare I^2L.

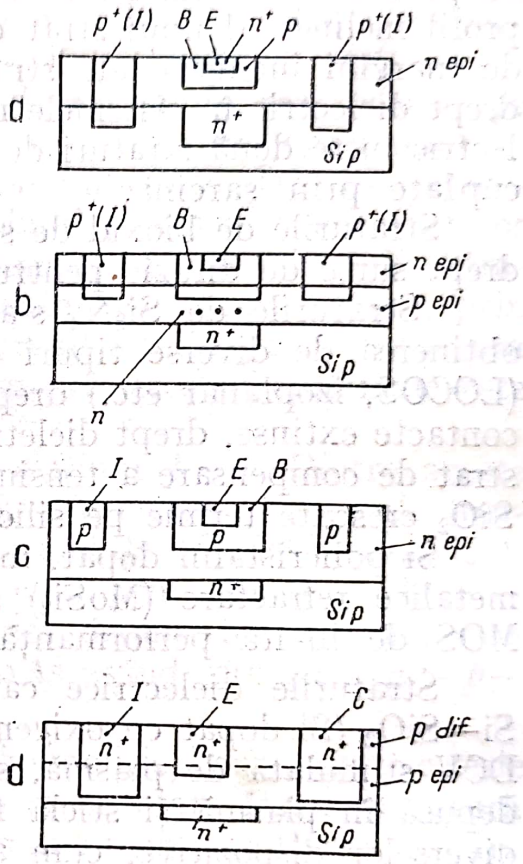


Fig. 15.8. Tehnici de izolare a componentelor circuitelor integrate prin joncțiuni polarizate invers:

a — izolarea prin joncțiuni în care difuzia de izolare p^+ (*I* = zona de izolare) se face separat înainte de difuzia bazei și emitorului (izolarea convențională); *b* — izolarea utilizînd o depunere epitaxială dublă în care difuzia de izolare se face odată cu difuzia bazei (izolarea epitaxială); *c* — procedeu bazat pe o difuzie de izolare efectuată odată cu difuzia bazei (izolarea prin difuzia bazei); *d* — procedeu în care difuzia de izolare este efectuată odată cu difuzia colectorului (izolarea prin difuzia colectorului)

(*l*ogic) cu *i*njecție de curent (I^2L) care folosește o combinație între tranzistoarele *npn* verticale și tranzistoarele *pnp* laterale. Ultimul circuit a fost realizat, în deosebi datorită posibilității depunerii de straturi epitaxiale subțiri, avînd o durată de viață mare a purtătorilor de sarcină.

Circuitele integrate bipolare avansate de performanțe ridicate se bazează pe structuri și procese bipolare simplificate, care se realizează prin îmbunătățirea proceselor de reducere a elementelor parazite, anume a izolării. Într-adevăr în CI monolitice există mii de componente active și pasive învecinate pe o bucată de plachetă. În vederea atingerii unei densități mari, este necesar ca componentele să fie cît mai apropiate. Totuși ele trebuie să fie izolate electric una de alta pentru a se evita interacțiile electrice între componente ca de pildă, scurgerile de curent, capacitățile parazite, străpungerile la tensiune. [181].

Izolarea între componente este realizată de obicei prin joncțiuni *p—n* polarizate invers care formează pereții laterali ai fiecărui dispozitiv, iar substratul delimitează spatele dispozitivului. Dar existența joncțiunilor implică inerent capacități și curenți de scurgere normali, ceea ce înseamnă că nu se realizează o izolare completă. Deși se folosesc unele modificații avantajoase ale metodei convenționale (fig. 15.8) ca izolarea prin difuzia unui perete în colector, izolarea prin difuzia bazei, autoizolarea sau izolarea epitaxială, totuși gradul de izolare. este limitat de capacitatea și curentul de scurgere prezent în joncțiune:

Metoda izolării dielectrice care se realizează pe mai multe căi procesul bazat pe oxid, procesul cu canal în V, procesul cu polisiliciu sau procesul cu ceramică înlătură aceste inconveniente. Procesul cu oxid, cel mai folosit în industria semiconductoarelor, se utilizează în mai multe variante ca: oxidarea locală a siliciului (LOCOS), procesul izoplanar, procesul izolării cu oxid scufundat, procesul poliplanar, izolarea cu siliciu poros oxidat (IPOS) și izolarea electrică cu SiO_2 printr-o tehnică de corodare-reumplere (fig. 15.9).

Izolarea dielectrică prin corodare-reumplere (*fig.* 15.9, *A*) folosește ca metodă de izolare a dispozitivelor un strat de SiO_2 în locul procesului de difuzie. Dielectricul izolator formează atît laturile cît și fundul fiecărui dispozitiv. Procesul realizează densități de împachetare mai bune decît izolarea prin junctiuni, însă este mai costisitor, mai complex și necesită miniplachete mai mari, deoarece necesită corodarea unor șanțuri mari pe suprafața siliciului.

Procesul poliplanar (fig. 15.9, *B*) se bazează pe formarea de șanțuri de izolare prin corodarea anizotropă a Si(100).

Tehnica de izolare a circuitelor integrate *cu siliciu policristalin* (fig. 15.9, *C*) se bazează pe depunerea simultană a straturilor de siliciu epitaxial și de siliciu policristalin ultimul fiind depus pe un strat de SiO_2 în regiunile de izolare. Difuzia de izolare se face concomitent cu difuzia bazei deoarece dopantul difuzează mult mai rapid în Si policristalin. O variantă a metodei emite etapa difuziei, izolarea electrică obținîndu-se cu ajutorul siliciului policristalin de înaltă rezistență.

Un proces nou derivat din tehnica LOCOS este *izolarea izoplanară* (fig. 15.9, *D*), care permite obținerea de circuite integrate de geometrie mică și densitate mare, cu o topologie esențială planară. Regiunea de

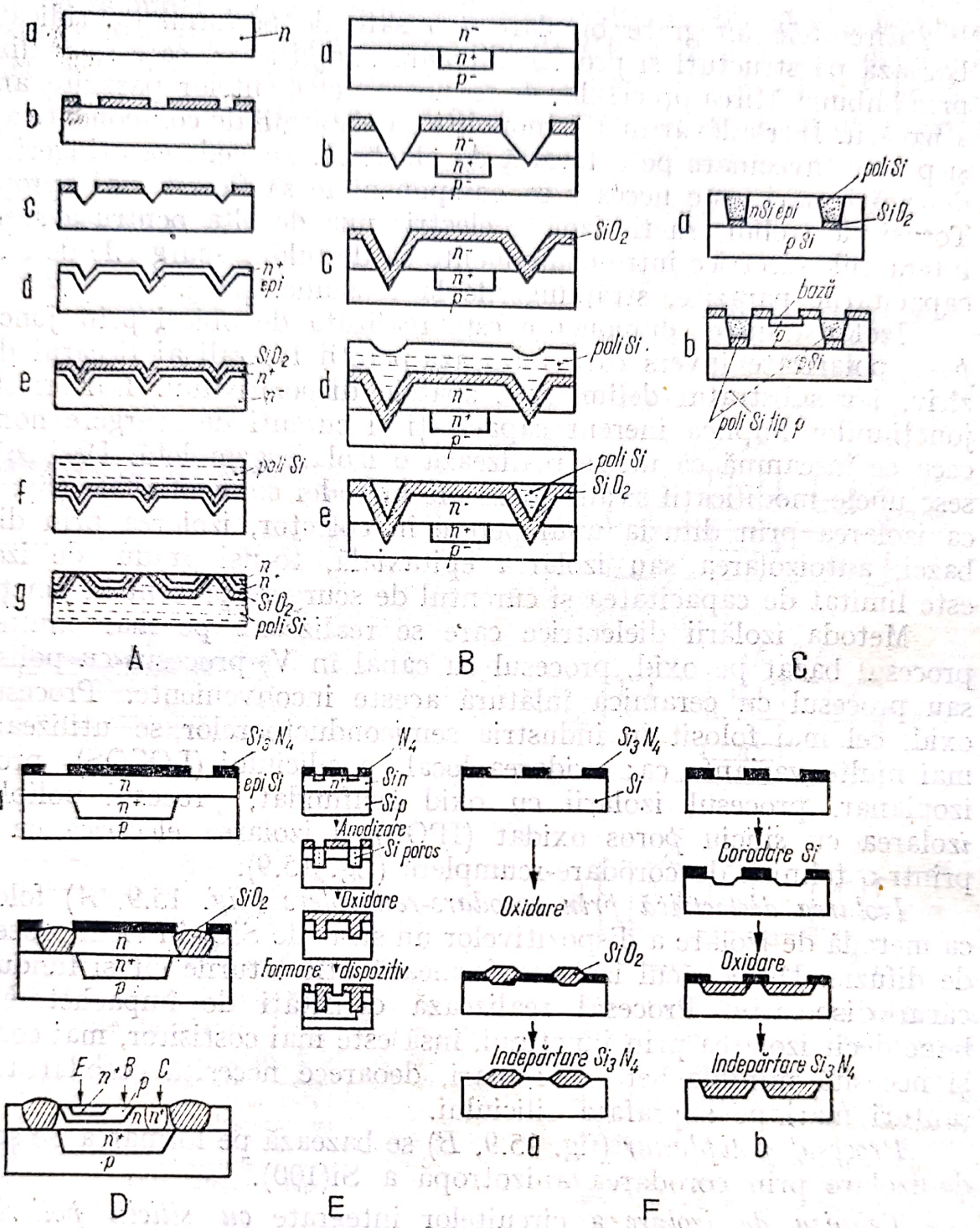


Fig. 15.9. Tehnici de izolare dielectrică a circuitelor integrate:

A — metoda corodării — reumplerii pentru obținerea de plachete de siliciu cu locașuri izolate dielectric (cu SiO_2 și siliciu policristalin): *a* — substrat de Si; *b* — creșterea de SiO_2 și corodare prin mască de fotorezist; *c* — corodarea șanțurilor de izolare; *d* — depunerea siliciului epitaxial n^+; *e* — creșterea oxidului de izolare; *f* — depunerea siliciului policristalin; *g* — corodarea spatelui plachetei și lustruire, cu obținerea în final a unor zone de Si epitaxial izolate între ele.

B — procesul poliplanar: *a* — substratul inițial p^- cu stratul îngropat n^+ și stratul epitaxial n^-; *b* — definirea configurației de izolare și corodarea șanțurilor; *c* — creșterea oxidului de izolare; *d* — depunerea polisiliciului; *e* — îndepărtarea excesului de polisiliciu.

C — metoda de izolare a circuitelor integrate cu siliciu policristalin: *a* — depunerea straturilor de siliciu epitaxial/policristalin; *b* — difuzia bazei și a siliciului policristalin de izolare.

D — tehnica izoplanară de izolare cu oxid, bazată pe utilizarea Si_3N_4 depus chimic din vapori: *a* — mascarea plachetei cu Si_3N_4; *b* — creșterea oxidului de izolare; *c* — formarea dispozitivului izolat.

E — tehnica izolării cu siliciu poros oxidat.

F — tehnica izolării cu SiO_2 scufundat *a* — parțial sau *b* — total în plachete de siliciu.

izolare este acum un izolator, astfel că atît regiunea bazei cît și regiunea colectorului pot fi plasate în apropierea acesteia. Tehnica izoplanară de izolare cu oxid utilizează Si_3N_4 DCV.

Tehnologia IPOS este o tehnologie de izolare similară în principiu cu tehnologia LOCOS sau izoplanară, cu excepția că zona de oxidat este convertită în siliciu poros înainte de oxidare, prin anodizarea siliciului într-o soluție de acid fluorhidric. (fig. 15.9, *E*).

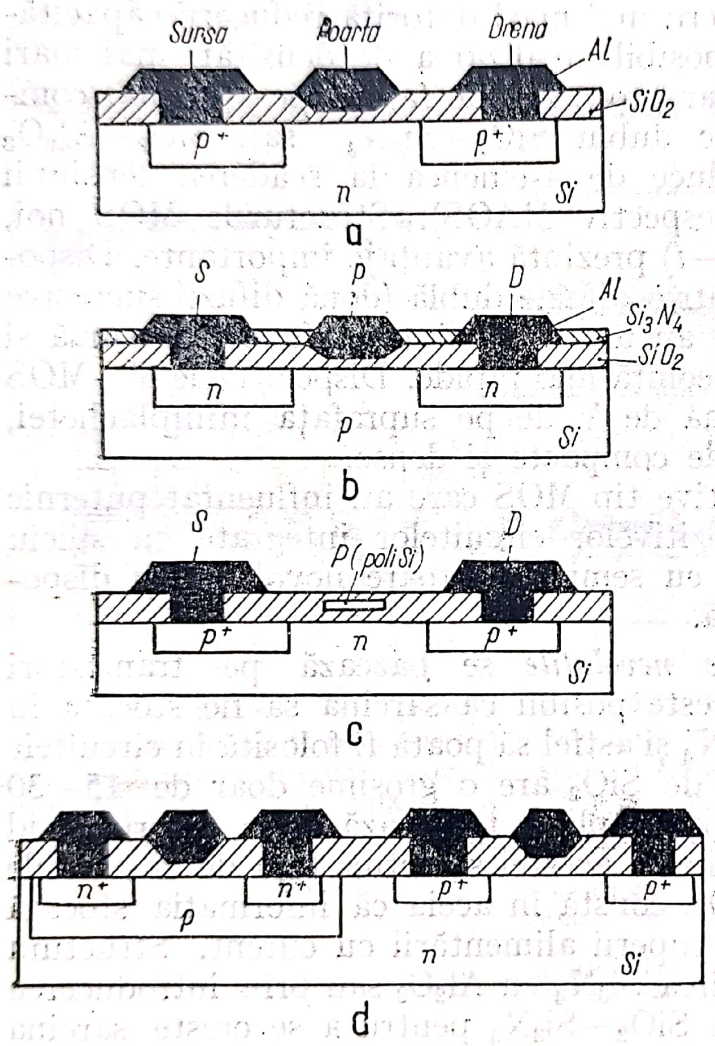


Fig. 15.10. Structuri de tranzistoare în CI MOS: *a* — tranzistor cu efect de cîmp metal-oxid-semiconductor (TEC—MOS) cu canal *p* cu poartă metalică (Al) pasivat cu SiO_2 (sau SiO_2—Si_3N_4); *b* — TEC—MOS cu canal *n* cu poartă metalică (Al) pasivat cu SiO_2—Si_3N_4 (sau numai cu SiO_2); *c* — TEC—MOS cu canal *p* cu poartă de siliciu policristalin; *d* — structură complementară MOS (C—MOS) formată dintr-un TEC—MOS cu canal *n* și un TEC—MOS cu canal *p*, pe același substrat.

Procesul izolării cu oxid scufundat, contribuie la creșterea performanței și densității circuitelor integrate cu siliciu prin folosirea de procedee de izolare dielectrică a componentelor active cu SiO_2 termic care conduc la dispozitive cu suprafețe plate. Utilizînd mascarea cu Si_3N_4, corodarea anizotropă cu KOH a substratului de Si (100) și oxidarea termică se fabrică structuri în care SiO_2 este complet sau semiscufundat sub suprafața inițială (fig. 15.9, *F*).

Circuitele integrate MOS sînt constituite din numeroase componente interconectate, în special tranzistori MOS. Odată cu obținerea de dispozitive cu tensiunea de prag stabilă, ca urmare a îndepărtării surselor de impurități din oxidul de poartă (în special ioni alcalini Na^+, Li^+, K^+), fabricarea dispozitivelor MOS a cunoscut o puternică dezvoltare în prezent tehnologia acestora concurează cu tehnologia CI bipolare.

Tranzistorul cu efect de cîmp MOS, care stă la baza realizării CI—MOS, format pe un strat de siliciu *n* sau *p*, poate exista în mai multe configurații (fig. 15.10) tranzistor cu canal *p* sau *n*, cu poartă metalică sau de siliciu, cu pasivare secundară de Si_3N_4 sau Al_2O_3. Includerea de

tranzistori cu canal *p* cît și cu canal *n* pe aceeași miniplachetă a condus la realizarea de circuite MOS complementare (CMOS). Această structură permite o disipare foarte scăzută a puterii, viteze de comutație mari și realizarea unor aranjamente de densitate mare.

Tehnologia realizării structurilor MOS cu poartă de metal, cu poartă de siliciu și a structurilor complementare este prezentată în fig. 15.4. În comparație cu dispozitivele MOS cu poartă metalică dispozitivele cu poartă de siliciu policristalin obținut prin DCV au o tensiune de prag mai scăzută, viteze de lucru mai mari datorită reducerii capacităților interne parazite și este posibilă realizarea de densități mai mari de componente pe plachetă, dar procedeul de fabricație este mai complex. Folosirea unui dielectric dublu SiO_2—Si_3N_4 sau SiO_2—Al_2O_3 într-un dispozitiv MOS, conduce de asemenea la scăderea tensiunii de prag (dispozitiv MNOS respectiv MAOS). Structurile MOS noi, D-MOS și V-MOS (fig. 15.6, *k*—*i*) prezintă avantaje importante. Dispozitivele D—MOS obținută printr-o difuzie dublă (două difuzii succesive prin aceeași fereastră de oxid) au un canal dintre difuziile de sursă și drenă mai îngust, fiind în consecință mai rapide. Dispozitivele V—MOS au porți pe șanțurile în formă de V de pe suprafața miniplachetei, sistemele fiind astfel extrem de compacte și dense.

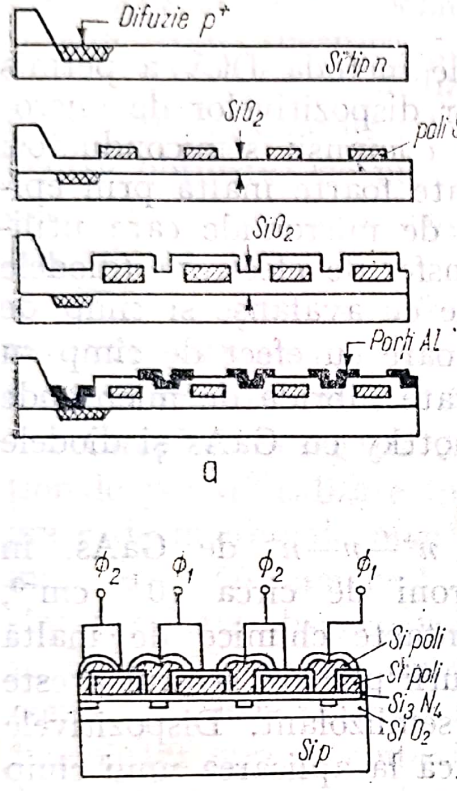
Două clase noi de dispozitive tip MOS care au influențat puternic tehnologia proceselor și dispozitivelor circuitelor integrate cu siliciu sînt dispozitivele de memorie cu semiconductoare nevolatile și dispozitivele cu transfer de sarcină.

Memoriile semiconductoare nevolatile se bazează pe tranzistori MNOS. În aceste dispozitive este posibil ca sarcina să fie stocată în Si_3N_4 lîngă interfața SiO_2—Si_3N_4 și astfel să poată fi folosită în circuitele de memorie. Deoarece stratul de SiO_2 are o grosime doar de 15—30 Å, sarcinile induse de un potențial aplicat tunelează de la Si prin oxid la interfața SiO_2—Si_3N_4. Avantajul acestei structuri față de memoriile convenționale bipolare sau MOS constă în aceia că informația stocată nu este pierdută în cazul întreruperii alimentării cu curent. Structura poate fi modificată prin înlocuirea Si_3N_4 cu Al_2O_3 sau prin introducerea de particule de W la interfața SiO_2—Si_3N_4 pentru a se crește sarcina captată. Înrudită cu structura MNOS este memoria cu poartă flotantă. Această structură folosește o poartă de siliciu policristalin îngropată pentru stocarea sarcinilor. Dispozitivul are o capacitate de reținere a datelor mai bună decît structura MNOS dar se șterge mai greu. Deoarece sub poarta îngropată există un strat de SiO_2 mai gros (1000 Å) dispozitivul implică migrarea electronilor în avalanșă prin injecție prin oxid.

Dispozitivele de transfer de sarcină (fig. 15.11) desemnează o clasă de dispozitive și circuite care pot deplasa pachete discrete de sarcină electrică într-un mod controlat de-a lungul unui substrat semiconductor prin aplicarea unei secvențe adecvate de impulsuri de sincronizare. Dispozitivele cuplate prin sarcină, cele mai importante din această clasă,

Scanned with OKEN Scanner

stochează sarcina în gropile de potențial create la suprafața semiconductorului și transferă sarcina prin sincronizarea plăcilor capacitorilor MOS, aranjate în forma unor electrozi conductori învecinați, pe un strat dielectric adecvat de obicei SiO_2 [182].



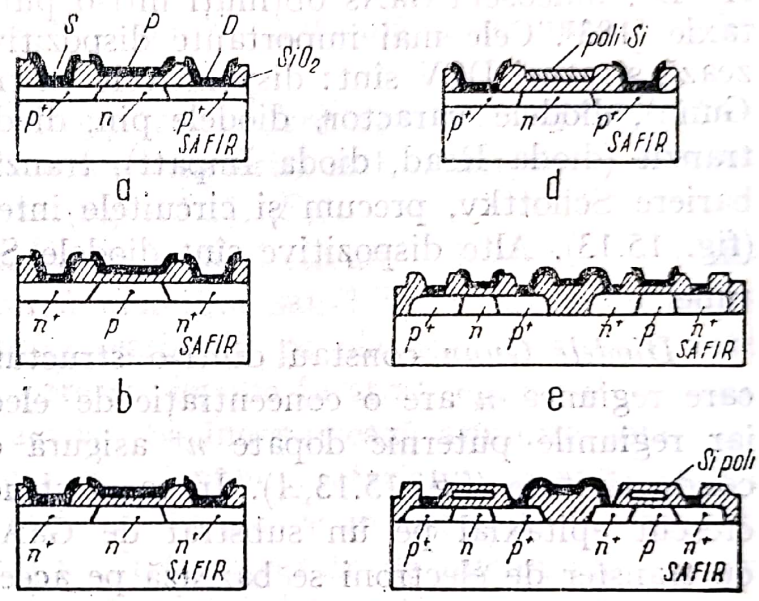


Fig. 15.11. Etapele de obținerea dispozitivelor cuplate prin sarcină (*a*) Dispozitiv cuplat prin sarcină (registru de deplasare) bifazat, cu canal îngropat (*b*).

Fig. 15.12. Structuri de tranzistori în CI SOS/MOS: Secțiunea transversală a dispozitivelor care folosesc straturi de siliciu epitaxial pe un substrat izolator ca safirul (dispozitive SOS):

a — tranzistor cu efect de cîmp SOS/MOS cu canal *p* (SOS—PMOS); *b* — tranzistor cu efect de cîmp SOS/MOS cu canal *n* (SOS—NMOS); *c* — tranzistor cu efect de cîmp SOS/MOS cu canal *n*, funcționînd în regim de depresiune adîncă; *d* — tranzistor cu efect de cîmp SOS/MOS cu canal *p* cu poartă de siliciu policristalin; *e* — tranzistor SOS/CMOS format dintr-un tranzistor P—MOS și un tranzistor N—MOS; *f* — tranzistor SOS/CMOS cu poartă de Si.

Dispozitivele SOS-MOS. Procesarea semiconductoarelor a evoluat și pe calea dezvoltării tehnologiilor de fabricare a circuitelor integrate pe substraturi izolante pentru a reduce capacitățile parazite și pentru a scădea sensibilitatea la radiații prin menținerea unui volum minim al dispozitivului. Pe scară industrială se realizează dispozitivele SOS (siliciu pe safir), care folosesc circuitele MOS fabricate în formă de strat heteroepitaxial de siliciu depus pe substrat de siliciu monocristalin (fig. 15.12). O astfel de structură elimină majoritatea efectelor parazite și permite fabricarea de dispozitive compuse în întregime din tranzistori MOS și interconexiuni.

Scanned with OKEN Scanner

15.2. Aplicații în electronica microundelor și în optoelectronică

15.2.1. Aplicații în electronica microundelor

Succesele foarte importante dobîndite de metoda DCV a permis aplicarea acesteia și la fabricarea structurilor dispozitivelor de microunde care se bazează în afară de siliciu pe compușii semiconductori $A^{III}B^{V}$, îndeosebi GaAs obținuți într-o puritate foarte înaltă prin epitaxie [183]. Cele mai importante dispozitive de microunde care utilizează straturi DCV sînt: dispozitivele cu transfer de electroni (diodele Gunn), diodele varactor, diodele pin, diodele cu avalanșe și timp de tranzit (dioda Read, dioda Impatt), tranzistoare cu efect de cîmp cu bariere Schottky, precum și circuitele integrate hibride de microunde (fig. 15.13). Alte dispozitive sînt diodele Schottky cu GaAs și diodele tunel.

Diodele Gunn constau dintr-o structură $n^+—n—n^+$ de GaAs, în care regiunea n are o concentrație de electroni de circa 10^{15} cm^{-3}, iar regiunile puternic dopate n^+ asigură contacte chimice de înaltă conductivitate (fig. 15.13,*A*). În cazul structurii planare stratul n este crescut epitaxial pe un substrat de GaAs semiizolant. Dispozitivele cu transfer de electroni se bazează pe aceea că la aplicarea unui cîmp electric intens de c.c. unei probe de GaAs, InP, Ga(AsP) sau (AlGa)As tip n (semiconductoare avînd o structură a benzii de conducție cu două minime ce permite apariția unei rezistențe negative), apar oscilații de microunde cu o frecvență dependentă de dimensiunile probei.

Diodele varactor sînt diode cu un profil de dopare realizat astfel încît o variație mică a polarizării inverse să producă o variație mare a capacității diodei datorită lărgirii stratului de epuizare, avînd o structură $p^+—n—n^+$ (fig. 15.13, *B*).

Dioda pin este compusă dintr-o regiune i nedopată legată de un strat tip p puternic dopat pe o parte și de un strat tip n de cealaltă parte. La polarizare inversă purtătorii mobili de sarcină dispar din regiunea i, astfel că dioda acționează drept capacitor. În timpul polarizării directe, prin injecția golurilor și electronilor din straturile p și n în regiunea i, aceasta este convertită dintr-o zonă de înaltă rezistivitate într-un mediu conductor, dioda acționînd drept rezistor. Diodele pin (fig. 15.13, *C*) se fabrică în construcție planară sau mesa pe plachete de Si de înaltă rezistivitate (2000—5000 ohm. cm), în care se difuzează pe fețele opuse B și P, din structuri de oxizi dopați, pasivarea finală fiind efectuată cu un strat dublu $SiO_2—Si_3N_4$ depus la temperaturi joase în plasmă.

Scanned with OKEN Scanner

Diodele IMPATT [1] (diodele cu avalanșă prin ionizare prin ciocnire și timp de tranzit), dispozitive în stare solidă care generează puteri la frecvențe de microunde, se bazează pe funcționarea unei joncțiuni *pn* în regiunea polarizată invers dincolo de străpungerea în avalanșă. Spre deosebire de dispozitivele cu efect de volum care necesită o structură de bandă specifică, găsită numai la compuși ca GaAs și InP, pentru diodele IMPATT se utilizează Si, Ge și GaAs. Structura epitaxială a dispozitivului de obicei $p^+n\ n^+$ necesită un radiator de căldură eficient, pentru obținerea de puteri mari, iar o uniformitate a dopării și lipsa defectelor structurale asigură o avalanșă uniformă de-a lungul diodei (fig. 15.13, *D*).

Tranzistoarele cu efect de cîmp cu barieră Schottky (MESFET) [2] necesită depunerea epitaxială a unui material slab dopat tip *n* pe substraturi semiizolante de GaAs (fig. 15.13, *E*).

Circuitele integrate de microunde ca și circuitele integrate convenționale pot fi realizate în formă monolită sau hibridă. Circuitele integrate de microunde monolite se realizează pe plachete de rezistivitate mare (> 1000 ohm. cm), pe care se depune în strat epitaxial în care sînt fabricate dispozitivele active. Se îndepărtează anumite zone din materialul epitaxial după care se depune materialul care va forma contactele dispozitivelor și elementelor pasive în regiunile în care s-a îndepărtat stratul epitaxial. Circuitele integrate de microunde hibride sînt fabricate pe un substrat de ceramică, safir, sticlă sau ferită, pe care sînt depuse elementele de circuit pasive iar dispozitivele active (încapsulate sau neîncapsulate) sînt anexate și conectate la circuitul pasiv. În prezent tehnologia hibridă se utilizează aproape exclusiv în domeniul de frecvențe înalte de 1—15 GMz. Dintre tipurile de CI de microunde cele mai utilizate sînt *linia de transmisie microstrip* precum și *linia de transmisie cu substrat suspendat.* (fig. 15.13, *F*). Linia de transmisiune microstrip constă dintr-o fișie de conductor separată de planul bazal conducător printr-un strat dielectric, iar linia de transmisie cu substrat suspendat constă dintr-o fîșie de conductor depusă pe fața superioară a unui substrat ceramic care este suspendat într-o incintă metalică. Circuitele integrate de microunde hibride utilizează pentru obținerea elementelor pasive straturi subțiri conductoare, dielectrice sau rezistive. Dintre numeroasele straturi utilizate care se depun în general prin evaporare sau pulverizare, unele ca de exemplu W, Mo, Cr, Ta (conductori), SiO_2, Al_2O_3, Ta_2O_5, Si_3N_4 (dielectrici) și TaN (rezistoare) pot fi realizate prin depunere chimică din vapori.

[1] IMPATT = *impact* ionization avalanche and transit time
[2] MESFET = *metal* semiconductor field effect transistor

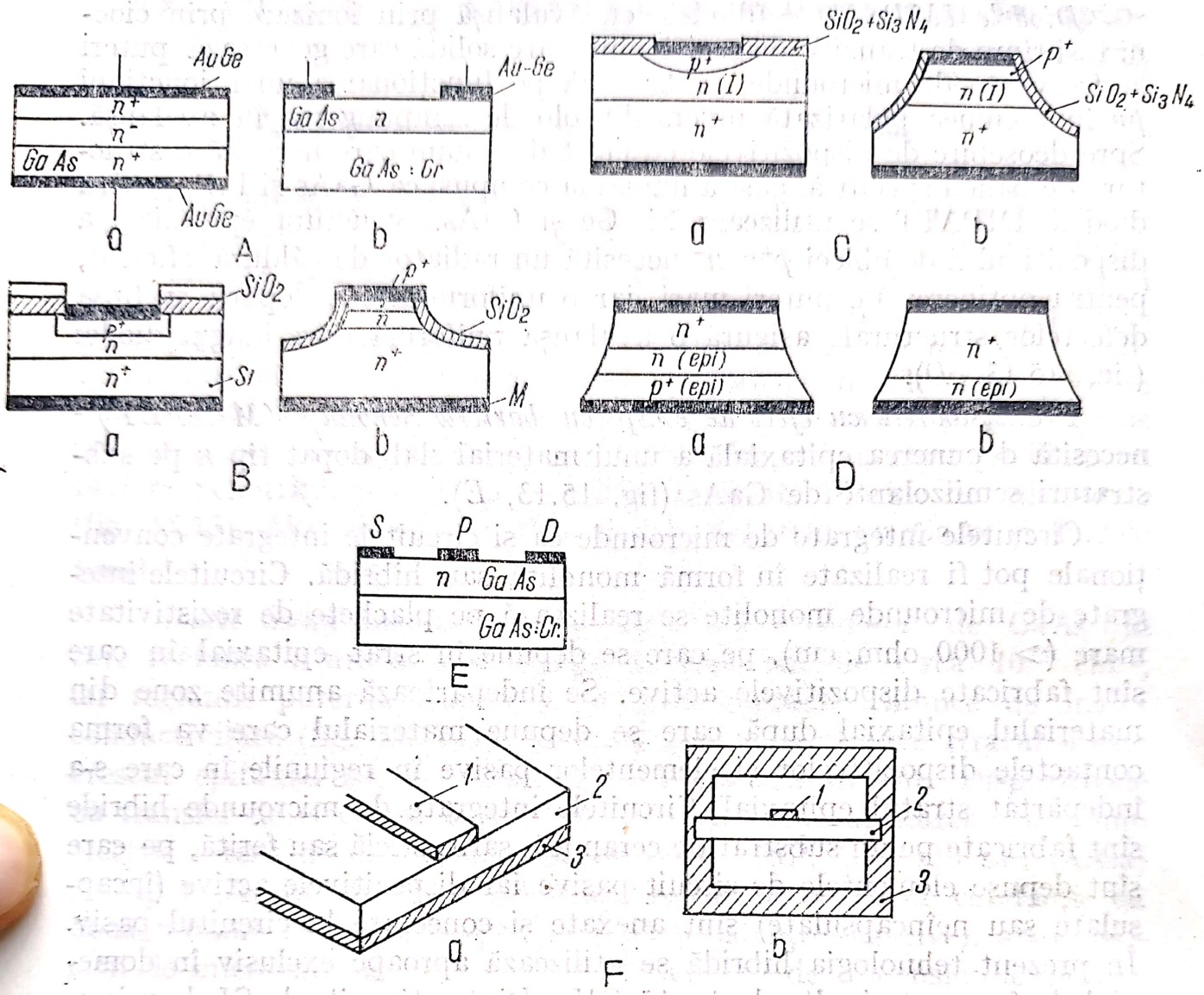


Fig. 15.13. Dispozitive semiconductoare pentru microunde:

A — diodă cu transfer de electroni cu efect Gunn (diodă Gunn): *a* — diodă mesa cu cele două contacte pe părțile opuse ale structurii; *b* — diodă planară cu ambele contacte pe aceeași parte a structurii:
B — diodă varicap: *a* — diodă planară; *b* — diodă MESA (sau PLESA).
C — diodă pin: *a* — construcție planară; *b* — construcție MESA
D — diodă cu avalanșă și timp de tranzit (dioda Read, dioda IMPATT): *a* — dioda dublă epitaxială (sau dublu difuzată); *b* — dioda IMPATT cu barieră Schottky.
E — tranzistor cu efect de cîmp în GaAs cu bariere Schottky în regiunea sursei și drenei.
F — circuite integrate de microunde hibride: *a* — conductă de transmisie tip linie cu benzi paralele (microstrip): *1* — banda conductoare; *2* — substrat dielectric; *3* — conductor; *b* — linie de transmisie cu substrat suspendat: *1* — bandă conductoare; *2* — substrat ceramic; *3* — pereți metalici.

15.2.2. Aplicații în optoelectronică

Dispozitivele optoelectronice cuprind acele dispozitive care convertesc energie electrică în radiație optică sau invers precum și care detectează semnalele optice prin procese electronice. Din prima categorie fac parte diodele electroluminiscente și laseri cu semiconductoare, din a doua dispozitivele fotovoltaice (celulele solare), iar în a treia sînt incluși fotodetectorii care se împart în fotoconductori (fotorezistențe),

Scanned with OKEN Scanner

fotodiode, fototranzistoare și fotocatozi cu afinitate negativă de electroni. Alte dispozitive importante sînt ghidurile de undă optice.

Metoda DCV, prin care se realizează îndeosebi depuneri epitaxiale de compuși semiconductori avînd proprietăți electrice și optice variate, s-a impus, cu cîteva excepții, drept metodă principală de producere de dispozitive opoelectronice de performanțe superioare. [184—187].

Diodele electroluminescente. Se bazează pe fenomenul emisiei spontane eficiente a joncțiunilor $p—n$ în diverși compuși $A^{III}B^{V}$. Aceștia pot fi materiale cu bandă interzisă directă ca $GaAs_{1-x}P_x(x<0{,}49)$, $Ga_{1-x}Al_xAs(x<0{,}27)$ $In_{1-x}Ga_xP(x<0{,}70)$ etc. și materiale cu bandă interzisă indirectă ca $GaAs_{1-x}P_x(x>0{,}49)$: N, GaP: N etc., în general emisia luminii find mai puternică într-un material cu bandă interzisă directă [184].

Tehnologia realizării diodelor electroluminescente (fig. 15.14), implică creșterea epitaxială din fază de vapori a aliajului $GaAs_{1-x}P_x$ și formarea joncțiunilor cu ajutorul difuziei Zn printr-un proces planar. Introducerea dopării cu azot a permis fabricarea de dispozitive cu $GaAs_{1-x}P_x$ de înaltă performanță (eficiență cuantică externă și strălucire crescută, mai ales pentru compozițiile corespunzătoare compusului cu bandă interzisă indirectă) avînd o emisie în domeniile roșu ($x=0{,}4$), oranj ($x=0{,}65$), galben ($x=0{,}85$), sau verde ($x=1{,}0$), din spectrul vizibil (fig. 15.15). Dispozitivele produse industrial includ atît emitorii discreți, cît și afișoare numerice sau aflanumerice care conțin serii de dispozitive discrete interconectate.

Substrat de GaAs tip n
↓
Creșterea stratului epitaxial de $GaAs_{1-x}P_x$ tip n prin DCV ($Ga + HCl + AsH_3 + PH_3$)
↓
Formarea măștii de difuzie (Si_3N_4) prin DCV ($SiH_4 + NH_3$)
↓
Difuzia Zn
↓
Diode planare cu $GaAs_{1-x}P_x$ cu joncțiuni $p—n$ pe substraturi de GaAs

Fig. 15.14. Etapele fabricării diodelor electroluminiscente folosind Si_3N_4 drept mască pentru difuzia zincului.

În domeniul infraroșu cel mai folosit material este GaAs, din care se fabrică diode cu homojoncțiune prin difuzia Zn într-un substrat tip n. De asemenea, s-au preparat prin DCV diode electroluminescente, bazate pe efecte cuantice de dimensiune, cu dublă heterojoncțiune (AlGa)As—GaAs—(AlGa) As care emit atît în IR cît și în vizibil (roșu). Diodele electroluminescente obținute din alți compuși ca $In_{1-x}Ga_xP$, (emisie în domeniul roșu-galben), SiC (emisie în întreg domeniul vizibil, inclusiv în albastru, GaN (emisie în verde albastru sau violet) etc. nu se fabrică încă pe scară largă datorită greutăților tehnologice de preparare a acestor materiale care tot odată nu prezintă performanțe superioare.

Scanned with OKEN Scanner

Diodele electroluminescente și sistemele de afișare se aplică la calculatoare, ceasuri, în dispozitive militare și comerciale.

Diodele laser. Se bazează pe fenomenul emisie stimulate a luminii infraroșii sau vizibile (roșu) de la joncțiunea p—n formată în compuși semiconductori cu bandă interzisă directă, în special $A^{III}B^{V}$. Dioda

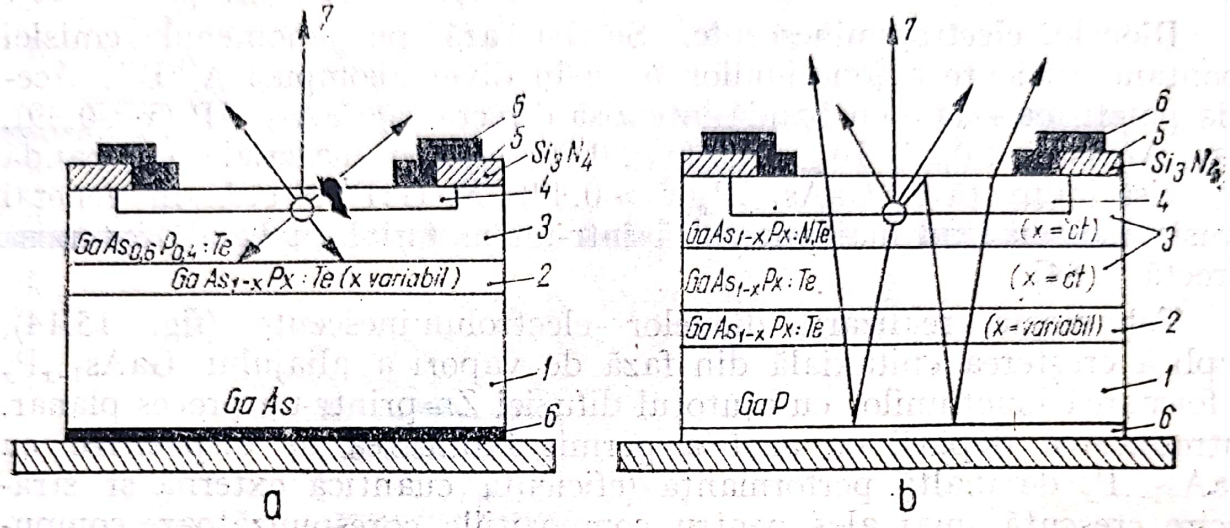


Fig. 15.15. Structura dispozitivelor electroluminiscente cu $GaAs_{1-x}P_x$
a — pe substrat de GaAs (emisie de lumină roșie) și *b* — pe substrat de GaP (emisie de lumină portocalie, galbenă sau verde); *1* — substrat; *2* — strat epitaxial de compoziție gradată; *3* — strat epitaxial de compoziție constantă; *4* — zonă tip *p* difuzată cu zinc; *5* — mască de difuzie; *6* — contact metalic; *7* — drumul razelor de lumină emise de joncțiunea *p*—*n*.

laser diferă de dioda electroluminescentă prin aceea că include o cavitate optică și necesită asigurarea inversiei populației de electroni.

Diodele laser se împart în următoarele patru categorii: laseri cu homojoncțiune, laser cu o singură heterojoncțiune, laseri cu dublă heterojoncțiune, și laser cu dublă heterojoncțiune cu cavitate optică largă (fig. 15.16, *A*). Laserii cu performanțe superioare includ în structura lor una sau mai multe heterojoncțiuni de GaAs—Ga(AsP), GaAs—(AlGa) As, GaAs—(InGa) P și (InGa) (AsP)—InP. În ultimul timp s-au realizat laseri cu heterojoncțiuni $Ga_{1-x}Al_xAs$—GaAs cu emisie (excitată cu fascicul optic sau cu injecție de curent) bazată pe efecte cuantice de dimensiune care funcționează continu la temperatura camerei, emițînd într-un domeniu foarte larg de la IR la roșu. [185]. Aceste structuri preparate prin DCV (procesul organometalic) constau din mai multe straturi active de GaAs nedopate (4—6), din grosime 100 Å cuplate prin straturi de barieră de (AlGa) As de aceeași grosime, toate fiind introduse între două straturi de delimitare optică Al_xGa_{1-x} As($x \approx 0{,}4$) de grosime 1 μm, existînd și un strat tampon de GaAs: Se de grosime circa 1 μm (fig. 15.16, *B*).

Diodele laser cu joncțiuni funcționînd la temperatura camerei în impulsuri sau continuu se utilizează în sistemele de comunicații optice, în deosebi în cele bazate pe fibre optice (ghiduri de undă).

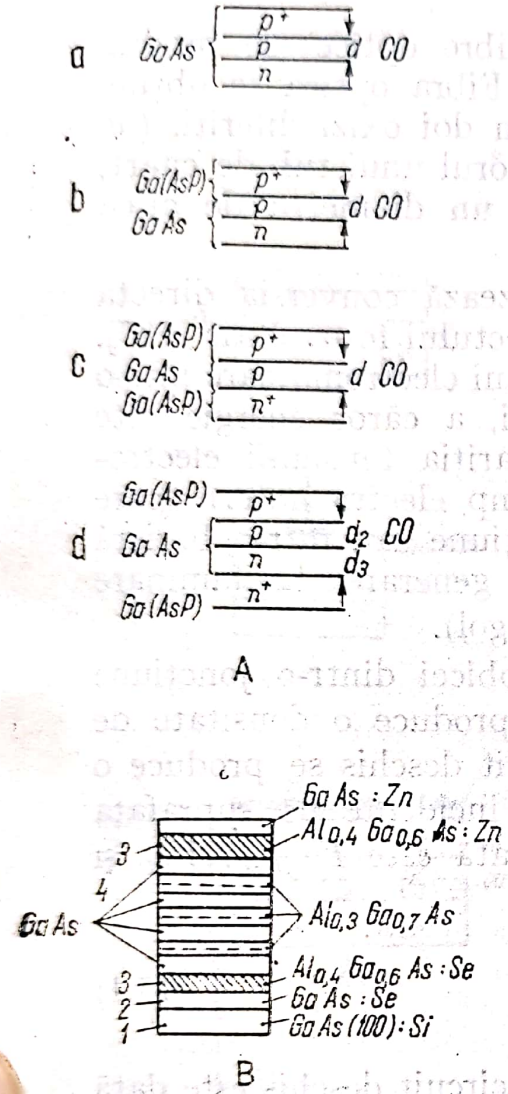


Fig. 15.16. *A* — Principalele tipuri de diode laser:

a — diode laser cu homojoncțiune; *b* — diode laser cu monohetero — joncțiune; *c* — dioda laser cu dublă heterojoncțiune; *d* — dioda laser cu dublă heterojoncțiune cu cavitate optică (CO) largă.

B — Schema heterostructurii diodei laser $Ga_{1-x}Al_x$ As—GaAs cu emisie bazată pe efecte cuantice de dimensiune:

1 — substrat; *2* — strat tampon (1 μm); *3* — straturi de delimitare optică (1 μm); *4* — straturi active (100 Å); *5* — straturi de barieră (100 Å).

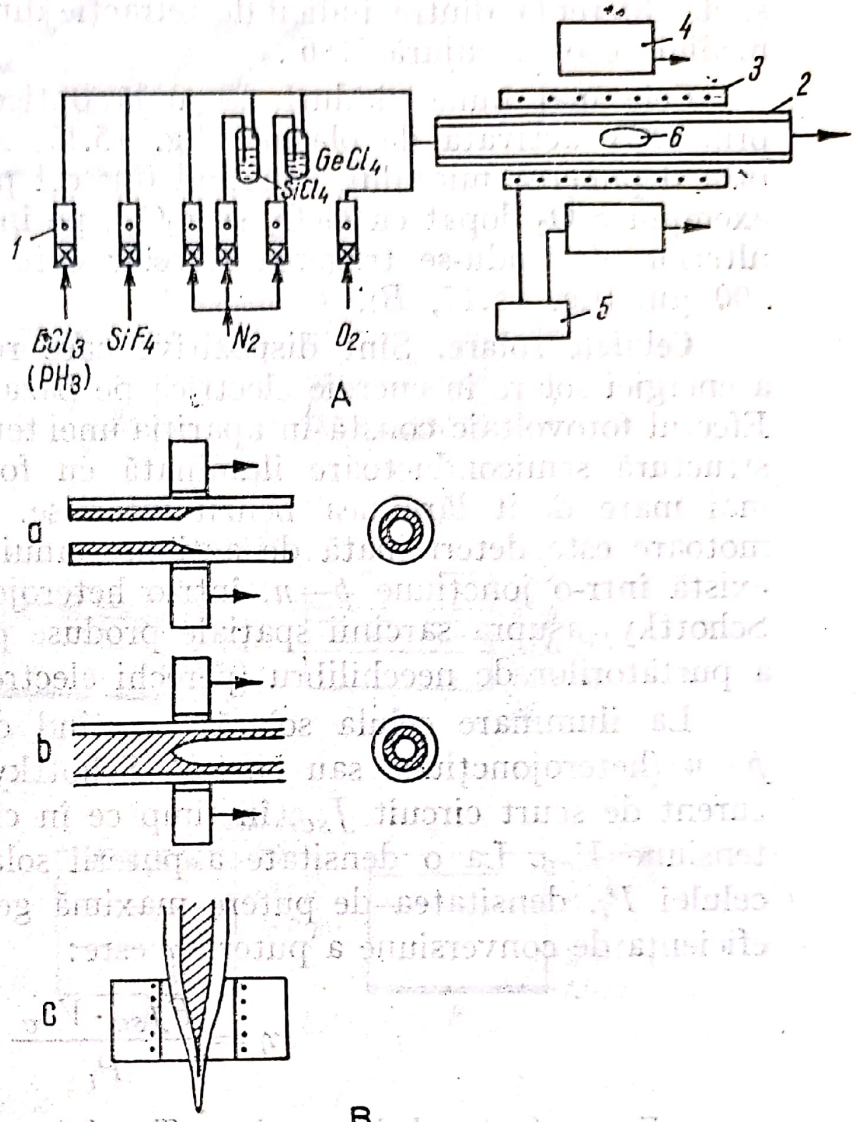


Fig. 15.17. A— Instalația DCV stimulată de o plasmă de microunde pentru obținerea structurii fibrelor optice (straturi de SiO_2 dopate cu GeO_2, B_2O_3, P_2O_5):

1 — panou de alimentare cu reactanți; *2* — tub cuarț; *3* — cuptor; *4* — cavitate de microunde mobilă; *5* — generator de microunde; *6* — plasmă.

B — Etapele obținerii fibrelor optice:

a — depunerea chimică din vapori a straturilor sticloase pe interiorul unui tub de silice într-un reactor DCV în prezența unei plasme de microunde; *b* — deformarea tubului de silice cu depunere; *c* — tragerea fibrelor optice.

Ghidurile de undă optice. Servesc la transmisia luminii și constau dintr-un miez central (regiune de ghidare) înconjurat de un mediu avînd un indice de refrație mai mic. Capacitatea de transmisie a luminii într-o astfel de structură este determinată de dimensiunea ghidului de undă

și de diferența dintre indicii de refracție dintre regiunea de ghidare și mediul ce o înconjură [186].

Cele mai bune ghiduri de undă optice (fibre optice) se produc prin DCV activată de plasmă (fig. 15.17, *A*). Fibra optică se obține prin depunerea miezului, constînd din cel puțin doi oxizi diferiți, (de exemplu SiO_2 dopat cu GeO_2 și B_2O_3), pe interiorul unui tub de cuarț, ulterior efectîndu-se tragerea fibrelor care au un diametru de circa 100 μm (fig. 15.17, *B*).

Celulele solare. Sînt dispozitive care realizează conversia directă a energiei solare în energie electrică pe baza efectului fotovoltaic [187]. Efectul fotovoltaic constă în apariția unei tensiuni electromotoare într-o structură semiconductoare iluminată cu fotoni, a căror energie este mai mare decît lărgimea benzii interzise. Apariția tensiunii electromotoare este determinată de acțiunea unui cîmp electric intern (care există într-o joncțiune p—n, într-o heterojoncțiune sau într-o barieră Schottky) asupra sarcinii spațiale produse prin generarea la iluminare a purtătorilor de neechilibru (perechi electroni-gol).

La iluminare celula solară, constînd de obicei dintr-o joncțiune p—n (heterojoncțiune sau barieră Schottky), produce o densitate de curent de scurt circuit J_{sc}, în timp ce în circuit deschis se produce o tensiune V_{CD}. La o densitate a puterii solare incidente pe suprafața celulei P_i, densitatea de putere maximă generată este $F \cdot J_{sc} \cdot V_{CD}$ și eficiența de conversiune a puterii η este:

$$\eta = \frac{F J_{sc} \cdot V_{cc}}{P_i} \qquad (15.1)$$

unde F este factorul de umplere. Tensiunea de circuit deschis este dată de relația:

$$V_{CD} = \frac{nkT}{e}\left[\ln\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right] \qquad (15.2)$$

unde n este panta logoritmică a caracteristicii curent-tensiune a diodei ($n \approx 1$—2), T temperatura absolută, k constanta Boltzmann, e sarcina electronului și J_0 este densitatea curentului de saturație.

Eficiența unei celule solare, care definește calitatea acesteia, reprezintă raportul dintre puterea electrică maximă obținută și puterea solară care cade pe celulă.

O celulă solară se compune din următoarele părți: un material substrat care formează o regiune a joncțiunii (tip p sau n), o regiunea depusă sau difuzată (tip n sau p, respectiv) un strat antireflectant, contacte metalice la partea superioară și inferioară și o carcasă (fig. 15.18, *A*).

Scanned with OKEN Scanner

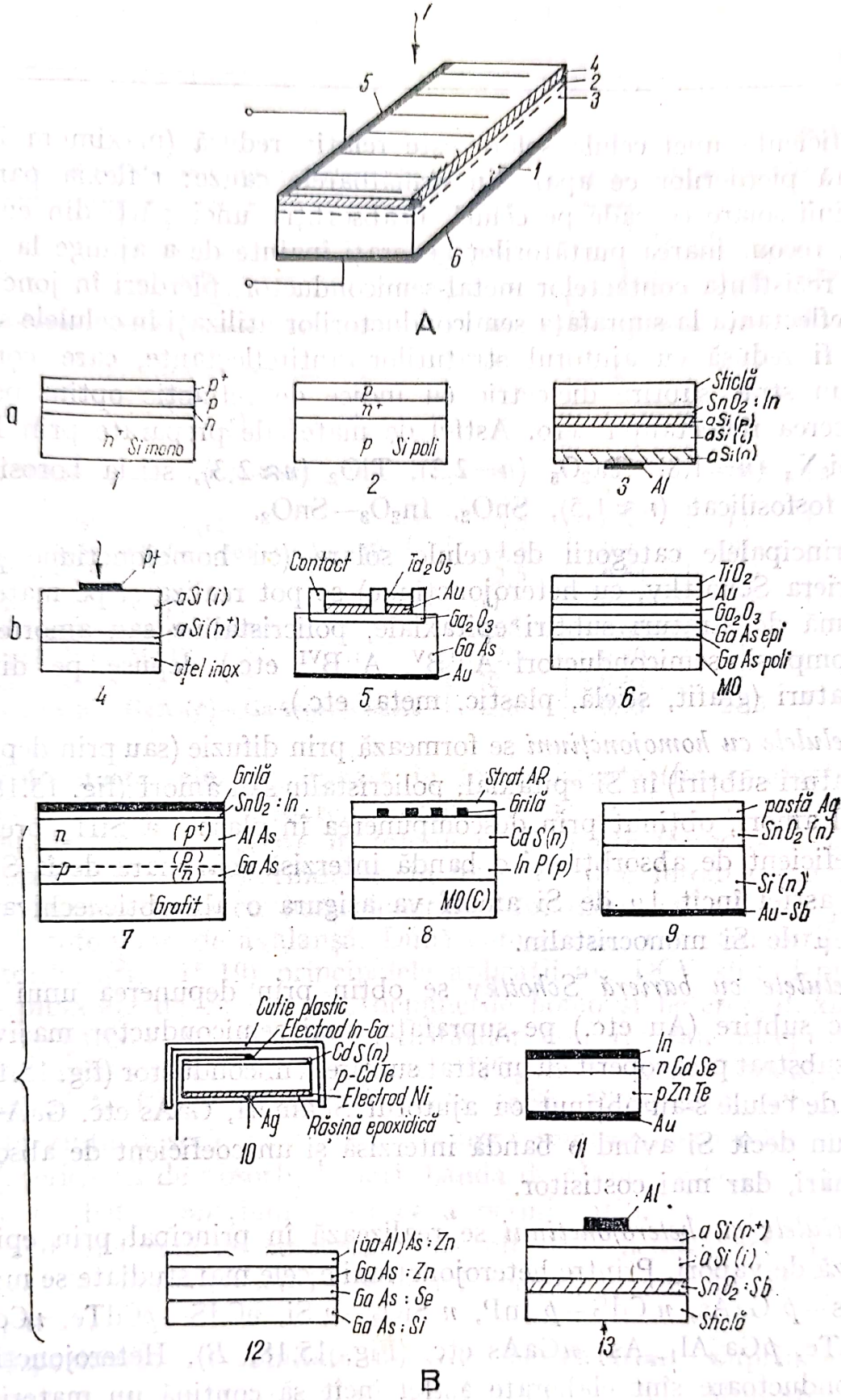


Fig. 15.18. *A* — Schema unei celule solare:

1 — semiconductor masiv; *2* — strat subțire semiconductor; *3* — joncțiunea colectoare de tensiune; *4* — strat antireflectant; *5* — contacte metalice superioare; *6* — contacte metalice inferioare; *7* — lumină solară *B* — Structuri de celule solare: *a* — celule solare cu homojoncțiune: *1* — cu Si epitaxial $p^+/p/n/n^+$ pe siliciu monocristalin. *2* — cu straturi de Si tip *p* și n^+ depuse pe substraturi de Si policristalin tip *p*: *3* — în Si amorf; *b* — celule solare cu barieră Schottky: *4* — în Si amorf; *5* — tip MOS (metal — oxid — semiconductor) Au—Ga_2O_3—GaAs, acoperită cu strat antireflectant (Ta_2O_5); *6* — tip MOS pe straturi subțiri de GaAs cu granule mari.

c — celule solare cu heterojoncțiune:

7 — AlAs/GaAs pe grafic; *8* *n* CdS/*p*InP pe substraturi conductoare sau izolante (Mo, C); *9* — $SnO_2(n)$ — Si (*n*); *10* — *n* CdS — *p* CdTe; *11* — *n*CdSe — *p* ZnTe; *12* — (GaAl) As — GaAs; *13* — cu siliciu amorf

Eficiența unei celule solare este relativ redusă (maximum 20%) datorită pierderilor ce apar din următoarele cauze: reflexia parțială a luminii solare ce cade pe celulă, neabsorbția unei părți din energia solară, recombinarea purtătorilor generați înainte de a ajunge la joncțiune, rezistența contactelor metal-semiconductor, pierderi în joncțiune etc. Reflectanța la suprafața semiconductorilor utilizați în celulele solare poate fi redusă cu ajutorul straturilor antireflectante, care constau dintr-un strat subțire dielectric cu indice de refracție optim pentru producerea reflectanței zero. Astfel de materiale preparate prin DCV, sînt Si_3N_4 ($n=1,8$), Ta_2O_5 ($n=2,2$), TiO_2 ($n\approx 2,3$), sticla borosilicat, sticla fosfosilicat ($n\approx 1,5$), SnO_2, $In_2O_3—SnO_2$.

Principalele categorii de celule solare (cu homojoncțiune $p—n$, cu bariera Schottky, cu heterojoncțiune) se pot realiza și pe materiale în formă de straturi subțiri epitaxiale, policristaline sau amorfe (Si, Ge, compuși, semiconductori $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ etc.) depuse pe diverse substraturi (grafit, sticlă, plastic, metal etc.).

Celulele cu homojoncțiuni se formează prin difuzie (sau prin depuneri de straturi subțiri) în Si epitaxial, policristalin sau amorf (fig. 15.18, *B*). Siliciul amorf, obținut prin descompunerea în plasmă a SiH_4, prezintă un coeficient de absorbție și o bandă interzisă mai mare decît Si cristalin astfel încît 1 μ de Si amorf va asigura o absorbție echivalentă cu 10 μ de Si monocristalin.

Celulele cu barieră Schottky se obțin prin depunerea unui strat metalic subțire (Au etc.) pe suprafața unui semiconductor masiv sau pe un substrat preacoperit cu un strat subțire semiconductor (fig. 15.18, *B*) Astfel de celule s-au obținut cu ajutorul Si amorf, GaAs etc. GaAs este mai bun decît Si avînd o bandă interzisă și un coeficient de absorbție mai mari, dar mai costisitor.

Celulele cu heterojoncțiuni se realizează în principal prin epitaxie din fază de vapori. Printre heterojoncțiunile cele mai studiate se numără *n* AlAs—*p* GaAs, *n* CdS—*p* InP, *n* SiO_2—*n* Si, *n*CdS—*p*CdTe, *n*CdSe—*p*ZnTe, *p*$Ga_xAl_{1-x}As$—*n*GaAs etc. (Fig. 15.18, *B*). Heterojoncțiunile semiconductoare sînt elaborate astfel încît să conțină un material cu bandă interzisă (directă sau indirectă) > 2 eV care este luminat (fereastra celulei) și un material (substrat) absorbant cu bandă interzisă directă relativ îngustă de 1—1,5 eV.

Caracteristicile principalelor tipuri de celule solare obținute din straturi subțiri DCV sînt prezentate în tabelul 15.2.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 15.2

Caracteristicile celulelor solare obținute din straturi subțiri DCV[187]

Structura celulei solare	Eficiența (%)	Tensiunea la circuit deschis VDC(V)	Curentul de scurt circuit Isc/mA/ /cm²/	Factorul de umplere (%)
epi $Si(p^+)-Si(p)-Si(n)$—mono $Si(n^+)$	12,6	0,64	24,5	79
$Si(p)-Si(n^+)$—poli $Si(p)$	3,6	0,55	14	63
Al—a$Si(n)$—a $Si(i)$—a$Si(p)-SnO_2$:Sb—sticlă	0,5	0,27	6	28
Al—a $Si(n)$—a$Si(i)$—a$Si(p)-SnO_2$: In—sticlă	4	0,57	10,5	40
Pt—a$Si(i)$—a$Si(n)$ — oțel	5,5	0,8	12	58
Au—epi GaAs—Ga_2O_3—poli GaAs—Mo	4,3	0,4	19	58
epi $CdSe(n)-ZnTe(p)$	2,5	0,54	3,3	37
epi $CdS(n)$—Cd $Te(p)$	11	0,67	20	60
$AlAs(n)$—poli $GaAs(p)$—grafit	18,5	0,85	27	80
CdS—poli InP—Mo(C)	2,8	0,40	21	31
poli $SnO_2(n)-Si(n)$	10	0,54	28	63
$Ga_xAl_{1-x}As(p)-GaAs(p)-GaAs(n)-GaAs$	12,8	0,95	24,5	70

Fotodetectoarele. Se împart în fotorezistențe (fotoconductoarele) fotodiode și fototranzistoare. Fotodiodele se clasifică conform principiului lor de funcționare în fotodiode obișnuite (fotodiode cu strat de epuizare) împărțite la rîndul lor în fotodiode pin, fotodiode cu barieră Schottky, fotodiode cu heterojoncțiuni, fotodiode cu contact punctiform și fotodiode de avalanșă. După cum rezultă din structurile fotodetectorilor (fig. 15.19) principalele aplicații ale DCV sînt depunerile homoepitaxiale de Si sau Ge, depunerile homo și heteroepitaxiale de GaAs și (AlGa) As, difuzia impurităților donoare sau acceptoare, și depunerea de straturi antireflectante (SiO_2, Si_3N_4 etc.). Compușii semiconductori $A^{II}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$(GaAs, InSb, PbSe, PbS, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ etc.) prezintă o serie de avantaje asupra semiconductoarelor elementare (coeficienți de absorbție mari, bandă de absorbție largă, realizarea ușoară de heterojoncțiuni) ceea ce a permis utilizarea acestor materiale, atît în formă de homojoncțiune, cît și de heterojoncțiuni, drept detectori de lumină eficienți și selectivi, inclusiv în domeniul IR apropiat și depărtat.

Dispozitivele cu afinitate negativă de electroni. Cuprind catozii reci, emitorii de electroni secundari și fotocatozii [183]. Afinitatea negativă de electroni se obține într-un compus semiconductor (sau în Si) prin tratarea suprafeței astfel ca un electron de la partea inferioară a benzii de conducție din volumul semiconductorului să aibă o energie mai mare decît nivelul energetic zero al electronului în vid. În această situație electronul excitat în banda de conducție poate fi

emis în vid dacă difuzează la suprafață fără recombinare. Afinitatea negativă se obține de obicei cu un strat de Cs—O (8 Å) pe GaAs tip p puternic dopat (degenerat) de orientare (111)B.

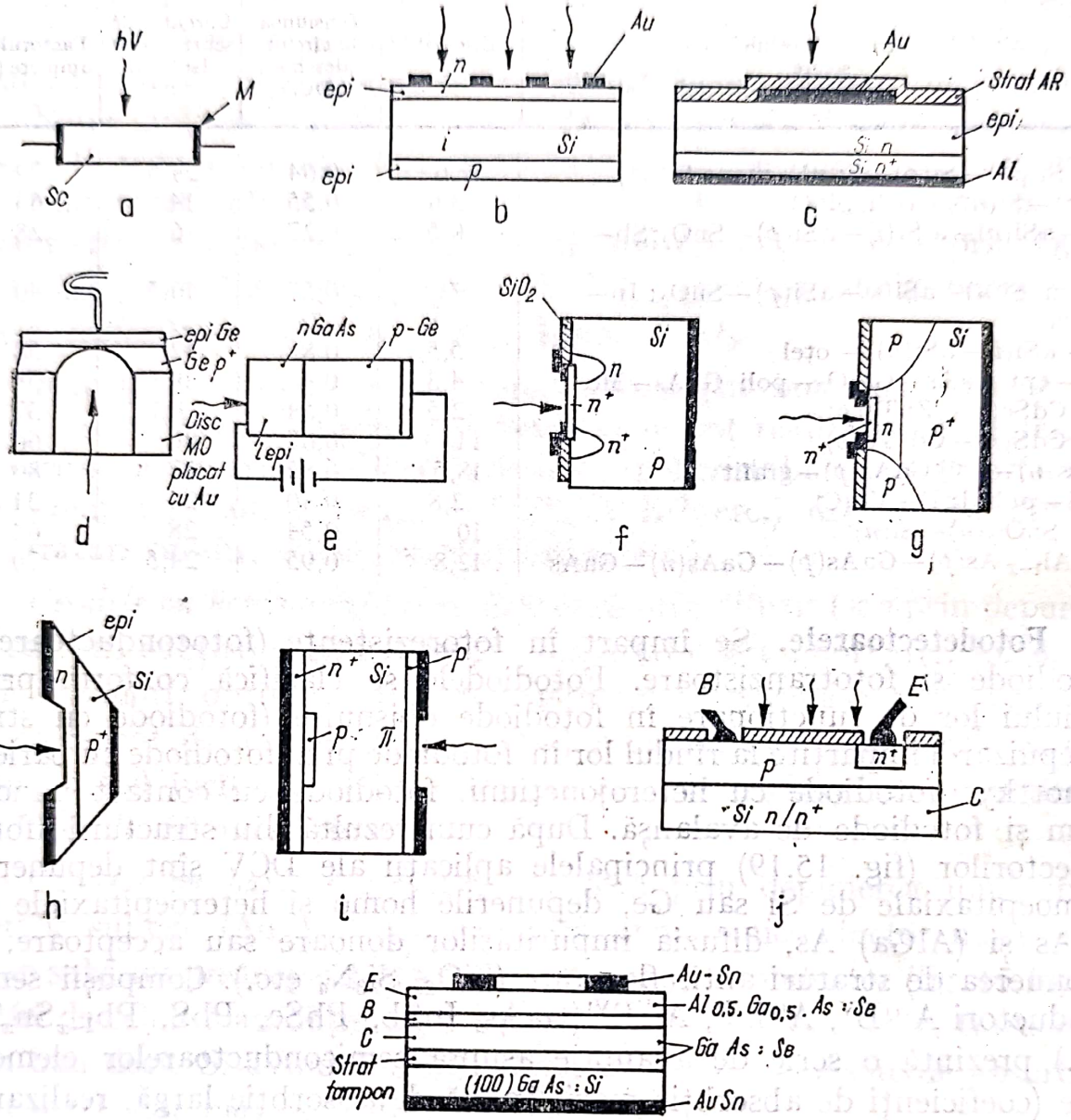


Fig. 15.19. Schema structurilor fotodectorilor:

a — fotorezistență; *b* — fotodioda pin; *c* — fotodioda cu barieră Schottky; *d* — fotodioda cu contact punctiform; *e* — fotodioda cu heterojoncțiune; *f* — *j* — fotodiode de avalanșă; *f*, structură n^+p (sau p^+n) cu inel de gardă n; *g* — structură $n\,p^+$ fără inel de gardă; *h* — structură np^+ corodată lateral oblic; *l* — structură „străpunsă" $n^+p\ \pi\ p^+$; *j* — fototranzistor cu homojoncțiuni; *k* — fototranzistor cu heterojoncțiuni.

Catodul rece bazat pe afinitatea negativă de electroni care constă dintr-o joncțiune pn polarizată direct a GaAs se utilizează în tuburile video, de exemplu, în vidiconi (fig. 15.20). Fotocatozii cu afinitate negativă de electroni preparați din GaAs, $GaAs_{1-x}P_x$, $Ga_{1-x}In_xAs$, $GaAs_{1-x}Sb_x$, $InAs_{1-x}P_x$ puternic dopate cu impurități acceptoare sînt utilizați în tuburile video și în tuburile fotomultiplicatoare, servind la detectarea radiației UV și vizibile sau infraroșii cu randament mai bun decît foto-

catozii convenționali. Emitorii de electroni secundari preparați din straturi de GaP policristaline puternic dopate tip p depuse pe substanțe metalice se utilizează drept dinode în tuburile fotomultiplicatoare.

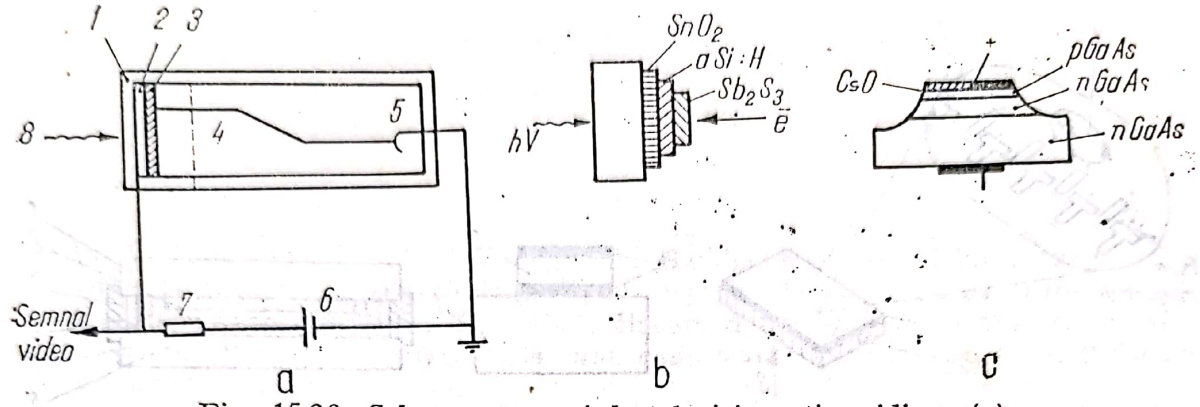


Fig. 15.20. Schema camerei de televiziune tip vidicon (*a*):

1 — cameră de sticlă; *2* — electrod transparent de SnO_2; *3* — strat fotoconductor de PbO (sau Sb_2S_3); *4* — fascicul de electroni; *5* — catod rece; *6* — sursă de tensiune continuă; *7* — rezistență electrică; *8* — lumina provenită de la imaginea de captat. Schema țintei bazate pe un strat fotoconductiv de siliciu amorf (*b*) Schema unui catod rece cu GaAs (*c*).

15.3. Alte aplicații

Straturile subțiri DCV se aplică, de asemenea, pe scară largă la fabricarea memoriilor cu bule magnetice, dispozitivelor cu unde acustice de suprafață, celulelor cu cristale lichide, cristalelor masive, măștilor fotolitografice, sculelor așchietoare etc.

Memorile cu bule magnetice ating o densitate extrem de mare de stocare a datelor ceea ce face posibilă înlocuirea benzilor și discurilor utilizate în prezent. Aceste dispozitive folosesc drept elemente de memorie domeniile cu bule magnetice. Funcționarea dispozitivelor cu bule magnetice se bazează pe prezența bulelor (domenii magnetice cilindrice) a căror magnetizare este inversă față de cea a materialului adiacent. Prezența sau absența unei bule în dreptul unui sensor din permalloy corespunde cifrelor 1 și 0 în sistemul binar de date. Un circuit de propagare a bulelor utilizate frecvent (circuitul cu bare și T-uri din permalloy) este prezentat în fig. 15.21, *a*. Pentru a stabiliza bulele este necesar un cîmp de polarizare c.c. perpendicular. Cîmpul rotitor din planul circuitului produce o polaritate alternantă la capetele barelor mișcînd bulele de-a lungul circuitului. Bulele se deplasează spre dreapta la o rotire a cîmpului în sensul acelor de ceasornic și spre stînga la o rotire în sens invers acelor de ceasornic. Un circuit complet trebuie să asigure generarea, anihilarea, detecția și propagarea bulelor [188].

Dispozitivele cu unde acustice de suprafață prezintă, în comparație cu dispozitivele cu unde acustice de volum, în care undele acustice nu pot fi modificate, un avantaj important constînd în aceea că undele elastice de suprafață pot fi colectate, amplificate și manipulate de-a lungul întregului traseu. De exemplu, amplificarea are loc prin interacția cu un semiconductor așezat în vecinătatea suprafeței de-a lungul căruia se aplică un cîmp electric. [189].

Aceste avantaje au stimulat elaborarea de tehnici de preparare a materialelor cu proprietăți funcționale specifice, necesare diverselor structuri de dispozitive. Astfel materialele piezoelectrice sînt utilizate pentru traductori, materialele semiconductoare piezoelectrice pentru amplificatoare, materialele cu pierderi scăzute pentru liniile de transmisie și de întîrziere. Cel mai simplu dispozitiv este traductorul piezoelectric cu unde de suprafață care poate genera sau detecta undele acustice. În primul caz are loc conversia undelor de înaltă frecvență (microundelor) în unde acustice (ultrasunete), iar în al doilea fenomenul invers (fig. 15.21, *b*). Traductorul constă dintr-un strat piezoelectric, plasat între două straturi metalice depus pe un substrat nepiezoelectric.

Cerințele preparative implicate (natura monocristalină, proprietăți adecvate) sînt satisfăcute doar de cîteva materiale piezoelectrice ca ZnO, AlN, CdS etc. care cresc epitaxial prin DCV pe diverse substraturi izolante cu pierderi mici ca safir și spinel, cuarț sau pe substraturi semiconductoare.

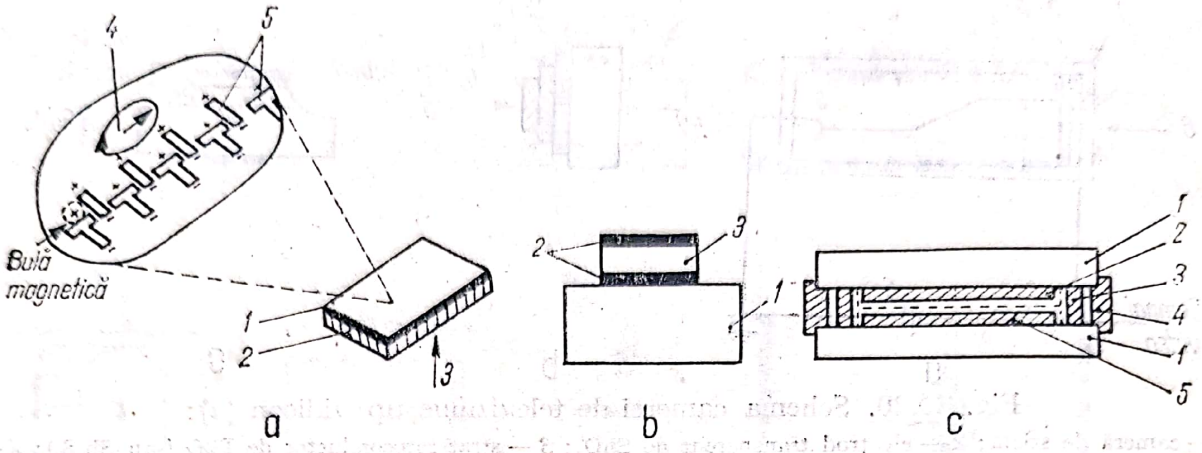


Fig. 15.21. Alte dispozitive cu straturi DCV: circuit de propagare a bulelor magnetice (*A*)
1 — strat de granat magnetic; *2* — substratul de granat de gadoliniu și galiu; *3* — cîmp de polarizare perpendicular; *4* — cîmp rotitor în planul stratului de granat magnetic ; *5* — bare și T-uri din permalloy neaflate în contact direct cu materialul cu bule.
Traductor piezoelectric cu unde de suprafață (*B*): *1* — substrat nepiezoelectric (Ge); *2* — straturi metalice (Al); *3* — strat subțire piezoelectric (CdS; ZnO; AlN). Celulă cu cristal lichid (*C*): *1* — placă de sticlă; *2* — strat conductiv și transparent de SnO_2; *3* — distanțier; *4* — material de etanșare; *5* — cristal lichid.

Celulele cu cristale lichide a căror configurație este reprezentată în fig. 15.21, *c* conțin cristalul lichid închis etanș între două plăci de sticlă pe care s-a depus un strat conductiv și transparent de SnO_2: Sb sau $SnO_2—In_2O_3$ [190].

Cristalele masive care se obțin prin DCV constau în special din semiconductori atît elementari (Si) cît și compuși binari ($A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$, $A^{III}B^{V}$, $A^{IV}B^{V}$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{V}B^{VI}$) sau ternari ($A^{I}B^{III}C^{VI}$, $A^{II}B^{IV}C^{V}$ etc.)

Siliciul policristalin de calitate electronică se obține prin DCV din reducerea triclorosilanului cu hidrogen. Pe aceeași reacție se bazează fabricarea tuburilor și nacelelor din siliciu policristalin. Tuburile de polisiliciu (obținute prin depunerea Si pe un substrat tubular din grafit, care ulterior se înlătură) prezintă unele avantaje importante în comparație cu cele de cuarț: rezistență mare la șocuri termice, înmuiere la temperaturi mai ridicate (1 400°C) puritate mai mare [191].

Măștile fotolitografice se utilizează în tehnologia semiconductoarelor pentru definirea anumitor configurații ale dispozitivelor. Măștile fotolitografice constau dintr-un strat subțire (de obicei cu emulsie fotografică sau crom) depus pe o placă de sticlă. Pe lîngă necesitatea blocării radiației UV necesare în lucrul cu fotorezist, stratul subțire trebuie să fie durabil, rezistent la zgîriere, stabil termic, cu aderență bună la sticlă, rezistent la atacul solvenților organici și lipsit de micropori.

Tendințele actuale spre configurații de dimensiuni foarte mici au crescut interesul pentru realizarea de măști transparente în vizibil dar opace în lumina UV. Vizualizarea directă permite observarea elementelor critice ale configurației dispozitivului obținîndu-se o aliniere exactă a măștii cu structurile de sub ea [152].

Măștile transparente cele mai utilizate constau dintr-un strat de Fe_2O_3 (2500 Å) obținut din descompunerea $Fe(CO)_5$ într-o atmosferă oxidantă la 100°C sau dintr-un strat de hexaferită de plumb ($PbFe_{12}O_{19}$) obținut prin piroliza pentacarbonilului de fier și tetraetilplumbului, $Pb(C_2H_5)_4$, în prezența oxigenului. Depunerile de Fe_2O_3 se realizează pe sticlă iar cele de $PbFe_{12}O_{19}$ pe safir.

Măștile obținute au o transmisie > 30% învizibil (5890 Å) și o transmisie zero în UV (sub 3500 Å), permițînd astfel alinierea vizuală respectiv mascarea. De asemenea au o durabilitate rezonabilă și o corodabilitate ușoară în solvenți compatibili cu procesarea fotorezistului (HCl diluat etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

1. L. I. Maissel și R. Glang, Ed., Handbook of Thin Tilm Technology, Mc. Graw Hill Book Co, New York (1970); I. Spînulescu, *Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora*, Ed. Științifică, București (1975); I. Dima și I. Munteanu, *Materiale și dispozitive semiconductoare*, Ed. Didactică și Pedagogică, București (1980)
2. M. H. Francombe și J. E. Johnson, *Physics of Thin Films*, 5, 143 (1969).
3. J. W. Matthews, Ed., *Epitaxial Growth*, Part A and B, Academic Press, New York (1975).
4. J. L. Vossen și W. Kern, Ed., *Thin Film Processes*, Academic Press, New York (1978).
5. D. S. Campbell, *Vacuum*, 27, 213 (1977).
6. D. S. Campbell, *Thin Solid Films*, 32, 3 (1976).
7. L. I. Maissel, *Physics of Thin Films*, 3, 61 (1966)
8. D. M. Mattox, J. Vac. Sci. Technol., 10, 47 (1973).
9. V. Hoffman, *Solid State Technol.* 16, (12), 93 (1972).
10. J. E. Varga și W. A. Bailey, *Solid State Technol.*, 16 (12), 79 (1973).
11. J. D. Macdougall, *Solid State Technol.* 14 (10), 46 (1971).
12. D. E. Davies, T. C. Smith și R. N. Cheever, *Solid State Technol.*, 11 (10), 33 (1968).
13. R. J. Duchynski, *Solid State Technol*, 20 (11), 53 (1977).
14. C. Weissmantel, *Thin Solid Films* 32, 11 (1976).
15. P. H. Schmidt, J. Vac. Sci. Technol. 19, 611 (1973).
16. P. H. Schmidt, R. N. Castellano și E. G. *Spencer, Solid State Technol.* 15 (7), 27 (1972).
17. K. R. Lawless, *Physics of Thin Films*, 4, 191 (1967).
18. R. W. Berry, P. M. Hall și M. T. Harris, *Thin Film Technology*, Van Nostrand Co, Princeton, N.Y. (1968).
19. N. Feldstein, *Solid State Technol*, 16 (12), 87 (1973)
20. C. J. Dell'Oca, D. L. Pulfrey și L. Young, *Physics of Thin Films* 6, 1 (1971).
21. A. Y. Cho, J. Vac. Sci. Technol. 8, S31 (1971)
22. A. Y. Cho și J. R. Arthur, *Progress in Solid State Chemistry*, G. Somorjai și J. McCaldin, Ed., Pergamon Press, New York (1975) vol. 10 p. 157-
23. H. Kressel și H. Nelson, Physics of Thin Films, 7, 115 (1973).
24. R. Pretorius, Z. L. Liau, S. S. Lau și M. A. Nicolet, Appl. Phys. Lett., 29, 598 (1976).
25. A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films*, 49, 3 (1978).
26. C. F. Powell, J. H. Oxley și J. M. Blocher Jr., Ed., *Vapor Deposition, Wiley*, New York (1966).
27. W. M. Feist, S. R. Steele și D. W. Ready, *Physics of Thin Films*, 5, 237 (1969).
28. T. L. Chu și R. K. Schmeltzer, J. Vac. Sci. Technol. 10,1 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

62. P. J. Severin, H. Bulle, G. Poodt și J. D. Wasscher, J. Electrochem Soc., 122, 440 (1975).
63. B. Mc Donald și A. Goetzberger, J. Electrochem. Soc., 109, 141 (1962).
64. F. C. Eversteyn și G. J. P. M. van den Heuvel, J. Electrochem. Soc., 120, 699 (1973).
65. P. J. Severin, F. C. Eversteijn și F. Huizinga, Phys. Stat. Sol., A 28, 205 (1975).
66. P. J. Severin, J. Electrochem Soc., 121, 150 (1974).
67. J. A. Venables și G. L. Price În: Epitaxial Growth Part B, J. W. Matthews, Ed., Academic Press, New York (1975) p. 381.
68. L. N. Aleksandrov, Phys. Stat Sol., A 44, 11 (1977).
69. R. E. Thun, Physics of Thin Films, 1, 187 (1963).
70. W. Kern, RCA Review, 34, 655 (1973).
71. W. Kern și R. B. Comizzoli, J Vac. Sci. Technol., 14, 32 (1977).
72. J. M. Blocher Jr., J. Vac. Sci. Technol., 11, 680 (1974).
73. R. E. Honig, Thin Solid Films, 31, 89 (1976).
74. W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, T. M. Buck, G. Amsel și F. Eisen, Thin Solid Films, 17, 1 (1973).
75. P. J. Severin și H. Bulle, J. Electrochem. Soc., 122, 133 (1975).
76. J. Brownson, J. Electrochem Soc., 111, 919 (1964).
77. P. J. Severin și H. Bulle, J Electrochem. Soc., 122, 137 (1975).
78. P. J. Severin și G. J. Poodt, J. Electrochem. Soc., 119, 1384 (1972).
79. K. H. Zaininger și F. P. Heiman, Solid State Technol., 13 (5) 49 (1970) și 13 (6) 46 (1970).
80. P. Chaudhari, J. J. Cuomo, R. J. Gambino și E. A. Giess, Physics of Thin Films, 9, 263 (1977).
81. A. G. Holmes — Siedle, Proc. IEEE, 62, 1196 (1974).
82. B. Tuck, J. Mater. Sci., 10, 321 (1975).
83. W. Kern, RCA Review, 39, 278 (1978).
84. R. G. Poulsen, J. Vac. Sci Technol., 14, 266 (1977).
85. P. G. Gloersen, J. Vac. Sci. Technol., 12, 28 (1976).
86. L. L. Fritz, Solid State Technol., 14 (12), 43 (1971).
87. M. Croset și L. Mercandalli, Rev. Techniq. Thomson CSF, 3, 37 (1971).
88. M. L. Barry și P. Olofsen, Solid State Technol, 11 (10) 39 (1968).
89. J. J. Chang, Proc IEEE, 64, 1039 (1976).
90. W. A. Bryant, J Mater. Sci., 12, 1285 (1977).
91. A. H. Agajanian, Solid State Technol., 16 (11) 73 (1973).
92. D. M. Mattox, Thin Solid Films, 53, 81 (1978).
93. J. P. Duchemin, Rev. Techniq. Thomson CSF, 9, 33 (1977).
94. B. E. Watts, Thin Solid Films 18, 1 (1973).
95. B. E. Barry, Thin Solid Films, 39, 35 (1976).
96. D. C. Gupta, Solid State Technol, 14 (10) 33 (1971).
97. Y. Avigal D. Itzhak și M. Schieber, J. Electrochem. Soc., 122, 1226 (1975).
98. W. v. Münch, J. Electron. Mater., 6, 449 (1977).
99. D. J. Dumin, P. H. Robinson, G. W. Cullen și G. E. Gottlieb, RCA Review, 31, 620 (1970).
100. J. F. Allison, D. J. Dumin, F. P. Heiman, C. W. Müller și P. H. Robinson, Proc. IEEE, 57, 1490 (1969).
101. W. von Munch, J. Cryst Growth, 9, 144 (1971).
102. J. R. Knight, D. Effer și P. R. Evans, Solid State Electron., 8, 178 (1965).
103. J. J. Tietjen, R. E. Enstrom și D. Richman, RCA Review, 31, 635 (1970).
104. C. C. Wang, F. C. Dougherty, P. J. Zanzucchi și S. H. Mc Farlane, J. Electrochem Soc., 121, 571 (1974).

Scanned with OKEN Scanner

184. M. G. Craford, IEEE Trans. Electron Devices, 24, 935 (1977).
185. R. D. Dupuis, Appl. Phys. Lett., 35, 311 (1979).
186. D. Küppers, J. Keonings și H. Wilson, J. Electrochem. Soc. 125, 1298 (1978).
187. * * * IEEE Trans. Electron Dev. 24, no. 4 (1977); I. Dima și I. Licea *Fenomene fotoelectrice în semiconductori și aplicații*. Ed. Acad., București, 1980.
188. H. Lessoff și D. C. Webb, Thin Solid Films, 39, 185 (1976).
189. M. T. Duffy, C. C. Wang, G. D. O'Clock Jr., S. H. Mc Farlane și P. J. Zanzucchi, J. Electron. Mater. 2, 359 (1973).
190. L. A. Goodman, RCA Review 35, 447 (1974).
191. W. Dietze, L. P. Hunt și D. H. Sawyer, J. Electrochem Soc., 121, 1112 (1974).
192. G. E. Mc Guire, T. D. Metzgar, R. V. Shah și R. C. Bracken, J. Electrochem Soc., 126, 1075 (1979).

Scanned with OKEN Scanner